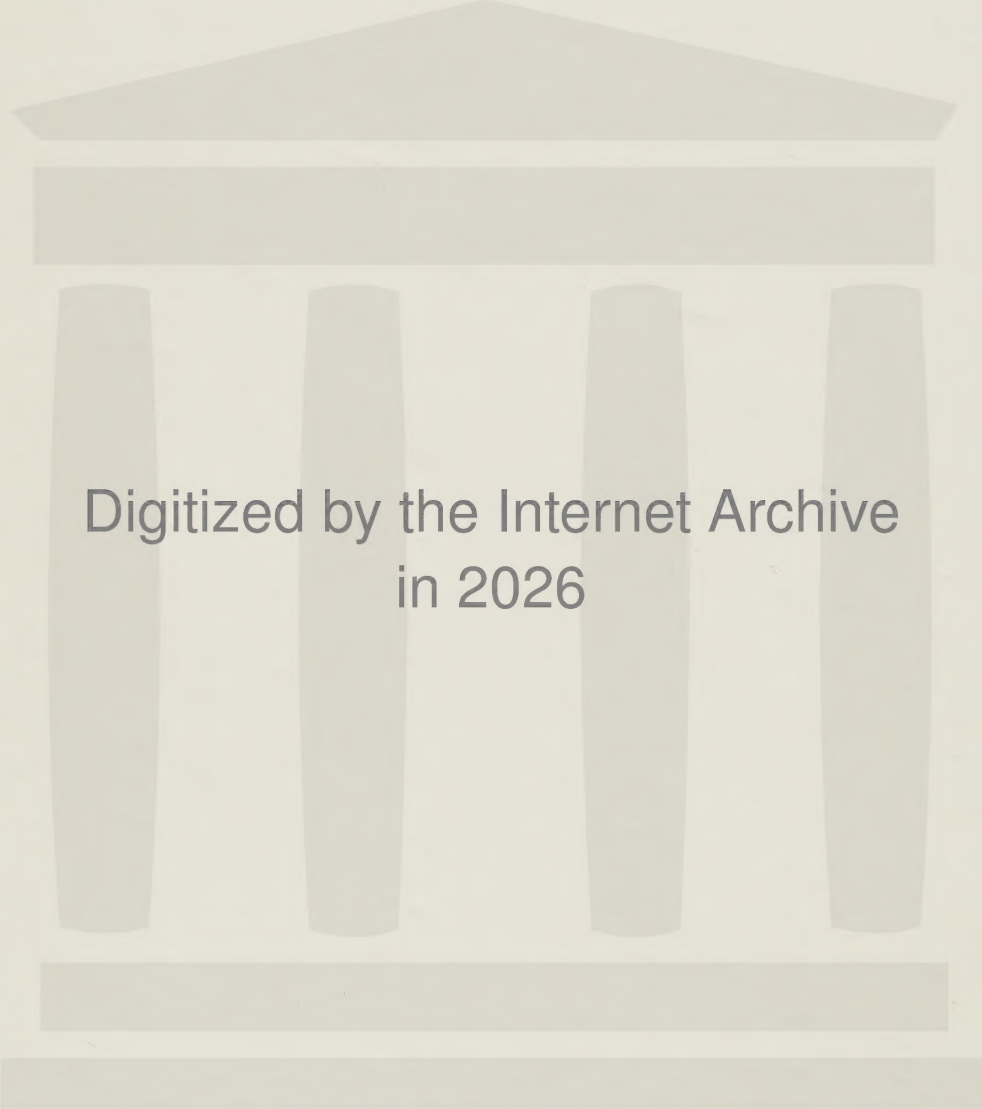


1970

D. Silber



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0017

ESR-Messungen
an Zentren in Ionenkristallen bei uniaxialem Druck:
Untersuchung der Grundzustandsaufspaltung von Mn^{++} in NaCl

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität

vorgelegt von
Dieter Silber
aus Lorsch (Kreis Bergstraße)

Frankfurt am Main

März 1970



Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. G. Schneider
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. W. Martienssen
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H. A. Muser
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 1970

Inhaltsverzeichnis

Abschnitt	Seite
1 Einleitung	1
2 Beschreibung der Mn^{++} -Zentren in NaCl	6
3 Zusammenstellung der wichtigsten Beiträge zur Mn^{++} -Grundzustandsaufspaltung	7
4 Form des Kopplungstensors	10
5 Definition einer für die Mechanismen charakteristischen Funktion $f(R)$	13
6 Experimentelle Anordnungen zur Messung von ESR-Spektren bei uniaxialem Druck	21
6.1 Vorbemerkungen	21
6.2 Meßtechnische Schwierigkeiten und Störeffekte	21
6.3 Aufbau der Meßcavity mit Referenzkristall	24
6.4 Ankopplung	25
6.5 Kristallpräparation	25
6.6 Eintrimmen des Resonators	25
6.7 Kraftübertragung	26
6.8 Automatisches Schließen des Resonators	27
6.9 Aufbau des Kryostaten	27
6.10 Ablauf der Messungen	28
7 Ergebnisse der Druckmessungen an den Mn^{++} -Zentren	35
7.1 Auswertung der Meßergebnisse	35
7.2 Temperaturabhängigkeit des Druckeffektes	36
8 Berechnung der Ionenrelaxation in der Umgebung der Mn^{++} -Zentren	39
8.1 Vorbemerkungen	39
8.2 Kurze Beschreibung des Rechnungsganges	40
9 Born-Mayer-Konstanten für Mn^{++}	44
10 Ergebnisse der Berechnungen	48
11 Diskussion der Ergebnisse	50
11.1 Relaxation der Mn^{++} -Umgebung	50
11.2 Diskussion der Mechanismen	53
11.3 Vergleich mit Wybourne's "relativistischem" Mechanismus	55

12	Druckeffekt bei kubischer Koordination und ungeänderten Kraftkonstanten	56
12.1	Vorbemerkungen	56
12.2	Zurückführung auf Gittersummen	56
12.3	Abschätzung des "Restkristall"-Einflusses	60
12.4	Beiträge der Lücke	62
12.5	Berücksichtigung geänderter Kraftkonstanten	63
13	Berechnung des Druckeffektes bei Berücksichtigung geänderter Kraftkonstanten	63
13.1	Vorbemerkung	63
13.2	Rechenverfahren	64
14	Vergleich der Ergebnisse der Druckmessungen mit berechneten Werten	69
15	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit mit den Untersuchungen von E. Feher und D. F. Wait	75
15.1	Diskussion der Ergebnisse	75
15.2	Messungen an Zentrum II	78
15.3	Vergleich mit den Untersuchungen von E. Feher und D. F. Wait	78
	Zusammenfassung	81
	Anhang A 1: Gruppentheoretische Ergänzung zu Abschnitt 5	82
	Anhang A 2: Maschinenprogramm zur Berechnung der Gitterverzerrungen	85
	Anhang A 3: Berechnung des Druckeffektes über die Green'sche Tensorfunktion	91
	Literatur	93

1) Einleitung

Die Übergangsmetall-Ionen Cr^+ , Mn^{2+} und Fe^{3+} haben halbgefüllte 3d-Schalen. Nach der Hund'schen Regel ist der Grundzustand der freien Ionen ${}^6S_{5/2}(3d^5)$.

Dies gilt auch für Ionen im Kristallfeld, solange die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen die Kristallfeldaufspaltung der Einelektronen-Zustände überwiegt; der andere Fall des "starken" Kristallfeldes wird nur in Komplexen mit starker kovalenter Bindung beobachtet (z. B. Cyanid-Komplexe) (1).

Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich zeigen, daß der 6S -Grundzustand in Kristallfeldern kubischer Symmetrie in einen vierfach und einen zweifach entarteten Zustand aufspaltet. In Feldern niedrigerer Symmetrie wird der 6S -Zustand in drei Kramers-Doublets aufgespalten; eine weitere Aufspaltung ist nur mit Magnetfeld möglich (2). (Abb. 1).

Zum ersten Mal ist diese Aufspaltung von Van Vleck und Penney (3) untersucht worden, um die magnetische Anisotropie von Mn^{++} -Verbindungen zu erklären. Da die sphärisch symmetrische 6S -Wellenfunktion keine Anisotropie ergeben kann, muß sie im Kristallgitter kubisch bzw. axial deformiert werden.

Eine solche Deformation wird erreicht durch:

- a) Beimischung angeregter Zustände aus der $3d^5$ -Konfiguration durch das Kristallfeld,
- b) Beimischung von Zuständen höherer Konfigurationen, z. B. $3d^4 4s$, $3d^4 4d$, $3d^4 5s$ usw. durch das Kristallfeld,
- c) Überlapp mit den Liganden-Wellenfunktionen und kovalente Bindung.

Die paramagnetische Elektronenresonanz erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der Nullfeld-Aufspaltungen. Für Ionen auf einem Gitterplatz mit nichtkubischer Symmetrie hat der Spin-Hamilton-Operator die Form (s. z. B. 2)

[1, 1]

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + a[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4] + \vec{S}\cdot\hat{D}\vec{S} + \vec{S}\cdot\hat{A}\vec{I}$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die Zeeman-Energie (mit isotropem g-Wert für Ionen im S-Zustand), der zweite Term gibt die Größe der kubischen Nullfeld-Aufspaltung an, der dritte die axialen bzw. orthorhombischen Aufspaltungen (in quadratischer Näherung) und der letzte die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung (außerdem mögliche Super-Hyperfeinstrukturen).

Der Grund für das starke Interesse an den Nullfeld-Aufspaltungen liegt in einem Theorem für halbgefüllte Schalen: Für Zustände, die aus der $3d^5$ -Konfiguration hervorgehen, gibt es keine Diagonalelemente von Kristallfeldoperatoren (s. z. B. Watanabe, 4, 5). Daher müssen relativ hohe Ordnungen der Störungsrechnung herangezogen werden, um die Aufspaltung durch Beimischung von Zuständen aus derselben Konfiguration zu erklären (Fall a).

Da Fall b die Beimischung von energetisch entfernteren Zuständen bedeutet (z. B. über Spin-Spin-Wechselwirkung: Pryce-Mechanismus, 6), hat Kondo (7) vermutet, daß die Aufspaltung in einem "molecular orbital"-Ansatz durch Elektronenüberlapp und Kovalenz (Ladungsübergang zu den Liganden) erklärt werden kann (Fall c).

Sharma, Das, und Orbach (8, 9, 10) berechnen die Beiträge einiger wesentlicher Ansätze für die Aufspaltung in achsialen und orthorhombischen Kristallfeldern. In Kap. 2 wird eine kurze Übersicht dieser "Mechanismen" gegeben.

Von Wybourne (11) und von van Heuvelen (12) ist ein Beitrag zur Grundzustandsaufspaltung angegeben worden, der bei Sharma et al. (8) nicht berücksichtigt wurde. Wybourne ging davon aus, daß bei der Lösung der Dirac-Gleichung für Eielektronenzustände die Radialfunktionen noch vom Gesamtdrehimpuls des Elektrons abhängen, d. h., verschieden sind für Zustände mit den Gesamtdrehimpulsen $j = \ell + \frac{1}{2}$ bzw. $j = \ell - \frac{1}{2}$. Diese Abhängigkeit geht bei der Berechnung aus der Schrödingergleichung verloren und wird auch durch den Spin-Bahn-Kopplungs-Term nicht berücksichtigt. Sandars (13) hat eine Methode zur Korrektur dieser Vernachlässigung bei Berechnungen im L-S-Kopplungsschema angegeben.

Bei Berücksichtigung dieser Korrektur ergab sich für die axiale Aufspaltung ein Beitrag in der zweiten Ordnung der Störungsrechnung durch Beimischung des $4 P (\begin{smallmatrix} \Gamma \\ 4 \end{smallmatrix})$ -Zustandes aus derselben Konfiguration (s. auch Abb. 2).

Dieser Beitrag ist linear in der niedrigsten geraden Kristallfeldkomponenten, die man bei der Entwicklung des Kristallfeldes nach Kugelfunktionen erhält, d. h. der Komponenten $A_{20} \cdot Y^{2,0}$. Dies gilt für keinen anderen Mechanismus, der innerhalb der $3d^5$ -Konfiguration bleibt.

Zur experimentellen Untersuchung der Aufspaltungen von Mn^{++} -Ionen in nichtkubischer Umgebung wurde von Wait (15) der Einfluß von hydrostatischem Druck auf Mn^{++} -dotiertes $CaCO_3$ gemessen. Wait untersuchte die Variation der Kristallfelder, ohne auf die verschiedenen Mechanismen einzugehen. Er fand für das plausibelste Deformationsmodell eine Variation des D-Wertes mit $(A_{20})^{1,3}$, wobei A_{20} die Amplitude der Kristallfeldkomponenten $Y^{2,0}$ ist.

E. Feher untersuchte die axiale Aufspaltungs-Komponente, die sich ergibt, wenn auf Mn^{++} - und Fe^{3+} -dotiertes MgO uniaxialer Druck ausgeübt wird. E. Feher's Ergebnisse wurden von Kondo (7) und von Sharma et al. (10) diskutiert. Kondo benutzte die Ergebnisse zur Anpassung zweier freier Parameter, während Sharma et al. versuchten, die Aufspaltungen direkt auszurechnen. Sie berücksichtigten verschiedene Kristallfeldmechanismen (ohne Wybourne's Mechanismus) und kovalente Bindung. Die Aufspaltungsverhältnisse bei verschiedenen Verzerrungen kamen aber nur unbefriedigend heraus.

In den Arbeiten von Dreybrodt und Pfister (18) bzw. Dreybrodt und Silber (19) wurde der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die nichtkubische Aufspaltung (D-Tensor im Spin-Hamilton-Operator) von Mn^{++} -Zentren in $NaCl$ untersucht. Diese Zentren bestehen aus Mn^{++} -Ionen auf einem Kationenplatz und einer Kationenlücke auf einem der nächsten Plätze (Watkins, 17). Eine genauere Beschreibung wird in Kap. 2 gegeben.

Dreybrodt u. Silber (19) berechneten die wichtigsten Kristallfeld-mechanismen und kamen zu dem Ergebnis, daß der von Wybourne (11) angegebene Beitrag die anderen weit überwiegt. Es war möglich, die Grundzustandsaufspaltung und den Einfluß des elektrischen Feldes auf den D-Tensor im Wesentlichen durch Kristallfeld-Rechnungen zu erklären. Dazu mußten allerdings für die Verschiebung der Mn^{++} -Nachbar-ionen plausible Annahmen gemacht werden; diese Verschiebungen sind als "teilweise freie" Parameter zu betrachten, da nur die relative Größenordnung abgeschätzt werden konnte.

Es wurde vermutet, daß die verbleibenden, relativ kleinen Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten auf Beiträge der kovalenten Bindung zurückzuführen sind.

Pfister, Dreybrodt und Assmus (20) zeigten, daß die Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsaufspaltung, die von Resonanzschwingungen der Zentren verursacht wird, auf diese Weise erklärt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem von einer anderen Seite aus angegangen:

Durch uniaxialen Druck auf den Mn^{++} -dotierten NaCl-Kristall wird die Gitterumgebung um die Mn^{++} -Ionen zusätzlich verzerrt. Es wird gezeigt, daß die Beiträge der einzelnen Ionen zur Grundzustandsaufspaltung näherungsweise separiert werden können. Dadurch läßt sich eine Funktion ($f(R)$) definieren, die die Abhängigkeit der nichtkubischen Aufspaltung vom Abstand der Liganden beschreibt. Da die verschiedenen Mechanismen eine verschieden starke Abstands-Abhängigkeit ergeben, läßt sich über den Druckeffekt entscheiden, welche Mechanismen vorwiegen.

Um die "teilweise freien" Parameter festzulegen, wird das Verzerrungsfeld um das Mn^{++} -Lücken-Zentrum explizit berechnet. Die Kopplungskonstanten zwischen Druck und Änderung des D-Tensors werden für die einzelnen Fälle direkt aus dem Verzerrungsfeld und dem D-Tensor berechnet. Die Ergebnisse der Messungen bzw. Berechnungen werden zusammen mit den Meßergebnissen von D.F. Wait (18) und E. Feher (19) diskutiert.

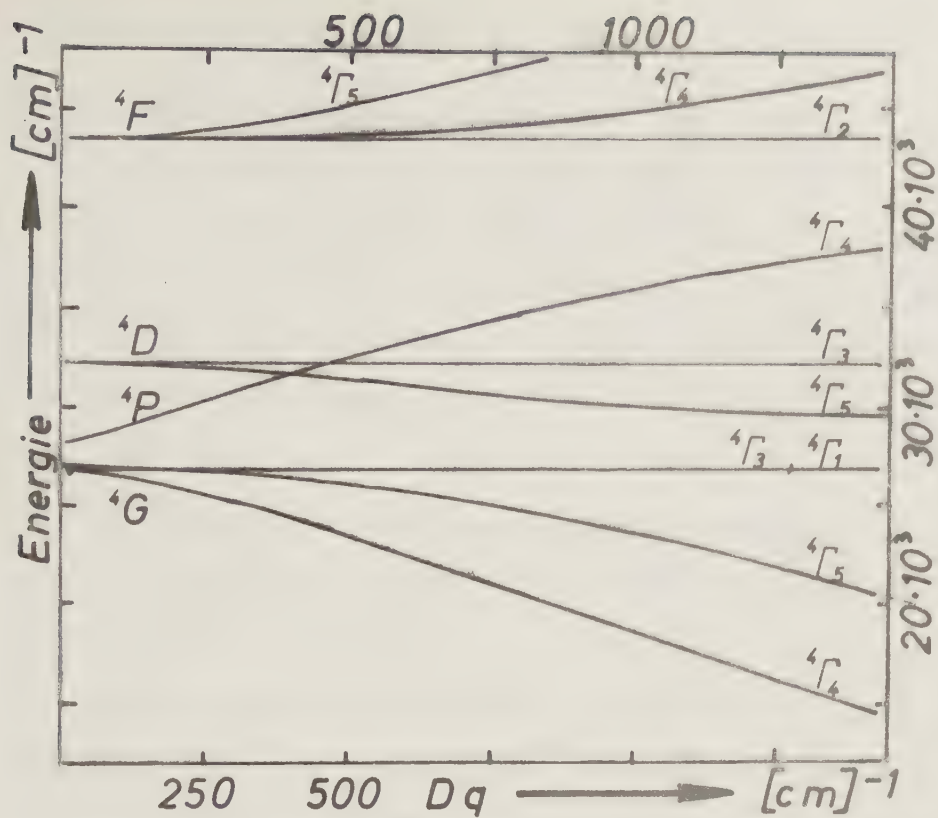


Abb. 1 Energieniveaus der $3d^5$ - Konfiguration von Mn^{++} nach Orgel (14).

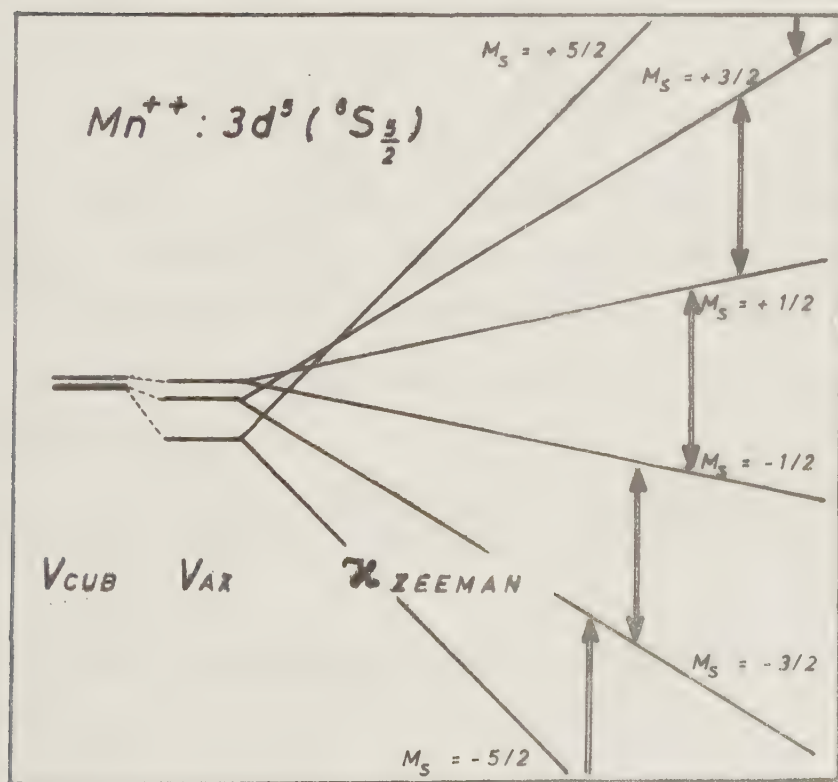


Abb. 2 Aufspaltung des ${}^6S_{5/2}$ - Grundzustandes von Mn^{++} im kubischen und axialen Kristallfeld, sowie im Magnetfeld (in Richtung der Kristallfeld - Achse).

2) Beschreibung der Mn^{++} -Zentren in NaCl

In NaCl-Kristalle bauen sich Mn^{++} -Ionen auf Kationenplätzen ein. Zur Ladungskompensation entstehen dabei Lücken, die teilweise mit den Mn^{++} -Ionen Assoziat bilden. Auf diese Weise entsteht eine Vielzahl von Zentren, je nach der Entfernung, in der sich die Lücke vom Mn^{++} -Ion befindet. Watkins (17) hat die ESR-Spektren und die Modelle mehrerer Zentren angegeben. Abb. 3 und 4 zeigen die beiden einfachsten Typen.

Die Lücke befindet sich auf einem der nächsten Kationenplätze; dadurch entsteht orthorhombische (Zentrum I) oder tetragonale Symmetrie (Zentrum II).

Abb. 5 zeigt das ESR-Spektrum, das man von einem (abgeschreckten) NaCl-Kristall - dotiert mit Mn^{++} - bei Zimmertemperatur erhält. Wegen der Überlagerung mit anderen Spektren sind nur in wenigen Orientierungen deutlich getrennte Linien zu erhalten.

Jedes Spektrum besteht aus fünf Liniengruppen, entsprechend den Übergängen $(M_S = +\frac{5}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2})$ bis

$$(M_S = -\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}).$$

Jede Gruppe ist durch die isotrope Mn^{++} -Hyperfeinstruktur in sechs Linien aufgespalten; die Liganden-Hyperfeinstruktur ist nicht mehr aufgelöst und führt zu der Linienbreite von ca. 9 Gauss.

Die Spektren werden beschrieben durch einen Spin-Hamilton-Operator der Form

$$[2,1] \mathcal{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + a[\vec{S}_x' + \vec{S}_y' + \vec{S}_z'] + \vec{S} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

Die kubische Aufspaltung ist sehr klein und wird im Folgenden vernachlässigt.

Der D-Tensor hat bei Zentrum I zwei, bei Zentrum II eine unabhängige Konstante. Bei uniaxialem Druck wird ein weiterer, druckabhängiger Teil hinzugefügt:

$$[2, 2] \quad \hat{D} = \begin{pmatrix} +E & 0 \\ -E & D \\ 0 & D \end{pmatrix} - \frac{1}{3} D \cdot \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$[2, 3] \quad D_{ij}^{Druck} = \sum_{kl} \Gamma_{ij, kl} P_{kl}$$

P_{kl} sind die Komponenten des Druckes. Die Symmetrie des Kopplungstensors $\Gamma_{ij, kl}$ wird in Kap. 4 abgeleitet.

Watkins (17) hat für die Zentren I und II die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators angegeben:

Zentrum I

$$g = 2,0021$$

$$D = -135 \text{ Gauss}$$

$$E = +40,7 \text{ Gauss}$$

$$A = -82,9 \text{ Gauss}$$

$$a = (-1,3 \text{ Gauss})$$

$$l = 5/2$$

$$S = 5/2$$

Zentrum II

$$g = 2,0022$$

$$D = -131 \text{ Gauss}$$

$$E = 0 \text{ Gauss}$$

$$A = -81,3 \text{ Gauss}$$

$$a = 0 \text{ Gauss}$$

$$l = 5/2$$

$$S = 5/2$$

3) Zusammenstellung der wichtigsten Beiträge zur Mn^{2+} - Grundzustandsaufspaltung

Bei den Zentren, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist der kubische Anteil der Kristallfeld-Aufspaltung vernachlässigbar klein. Daher werden in diesem Abschnitt nun die Mechanismen angegeben, die zur axialen bzw. orthorhombischen Aufspaltung beitragen und im Spin-Hamilton-Operator durch den Term $\vec{S} \hat{D} \vec{S}$ beschrieben werden.

Die ersten Angaben über eine Störungsrechnung, die eine solche Aufspaltung erklärt, stammen von Van Vleck und Penney (3). Da sie das Halbschalen-Theorem nicht beachtetten, erhielten sie Terme dritter Ordnung, die nach Watanabe (4) verschwinden. Van Vleck und Penney

berücksichtigen in der Störungsrechnung nur das Kristallfeld und die Spinbahnkopplung. M. H. L. Pryce (6) zeigte, daß auch die Spin-Spin-Wechselwirkung zur Aufspaltung beiträgt. In einer axial deformierten Elektronenverteilung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Spins nicht mehr unabhängig von der Orientierung. Bereits in zweiter Ordnung der Störungsrechnung ergeben sich Aufspaltungen durch Beimischung von Zuständen aus höheren Konfigurationen:

$$[3, 1] \quad D \propto \frac{\langle {}^6S_{5/2} \ 3d^5 | V_{ax} | {}^6D \ 3d^4 4s \rangle \langle {}^6D \ 3d^4 4s | \mathcal{H}_{SS} | {}^6S_{5/2} \ 3d^5 \rangle}{E({}^6S) - E({}^6D)}$$

Watanabe (4) gab eine Aufstellung aller Kristallfeldmechanismen an, die man bei normaler Störungsrechnung durch Spin-Spin-Wechselwirkung oder quadratische Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfelder erhält. Der Beitrag niedrigster Ordnung, der durch Beimischung von Zuständen aus der $3d^5$ - Konfiguration entsteht, ist von vierter Ordnung:

$$[3, 2] \quad D \propto \frac{\langle {}^6S | \mathcal{H}_{LS} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | \mathcal{H}_{ax} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | \mathcal{H}_{ax} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | \mathcal{H}_{LS} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4P)]^2 [E({}^6S) - E({}^4D)]}$$

Eine niedrigere Ordnung ist nicht möglich, da die Spin-Bahn-Kopplung nur den 4P -Zustand mit dem 6S -Grundzustand verkoppelt, und da in der halbgefüllten $3d$ - Schale die Kristallfelddiagonalelemente verschwinden.

Der Watanabe - Mechanismus hängt also quadratisch vom axialen Kristallfeld ($Y^{2,k}$) ab. In (8) ist gezeigt worden, daß er eine viel zu geringe Aufspaltung ergibt.

Blume und Orbach (21) erhielten einen wichtigen Mechanismus durch folgende Überlegung: Die F- und G-Terme der $3d^5$ - Konfiguration ergeben bei der Aufspaltung im kubischen Kristallfeld unter anderem Γ_4^+ - Zustände, die mit dem 4P (Γ_4^+)-Zustand koppeln. Wegen des starken kubischen Kristallfeldes muß die Störungsrechnung, die zu dem D-Tensor führt, mit diesen Γ_4^+ - Kristallfeldzuständen durchgeführt werden (und nicht mit den Termen des freien Ions wie bei Watanabe). Zwischen den Γ_4^+ - Zuständen existieren jetzt Kristallfeld-Diagonalelemente. Dadurch ergibt sich

ein Beitrag bereits in der dritten Ordnung der Störungsrechnung:

$$[1, 2] \quad D \propto \frac{\langle {}^6S_{5/2} | \mathcal{H}_{LS} | {}^4\Gamma_4^+ \rangle \langle {}^4\Gamma_4^+ | V_{ax} | {}^4\Gamma_4^+ \rangle \langle {}^4\Gamma_4^+ | \mathcal{H}_{LS} | {}^6S_{5/2} \rangle}{[E({}^4\Gamma_4^+) - E({}^6S_{5/2})]^2}$$

Die explizite Berechnung der Störung in (8) zeigte, daß die $Y^{2,k}$ -Komponenten des axialen Kristallfeldes keinen Beitrag liefern, sondern die nichtkubischen Anteile der $Y^{4,k}$ -Komponenten.

Ein weiterer Mechanismus ist von Orbach, Das und Sharma angesehen worden; nach (8) ist dieser Beitrag gering. Ein wichtiger Aufspaltungs-Mechanismus für Ionen im S-Zustand ist von B.G. Wybourne (11) angegeben worden. Er geht von Hartree-Fock-Lösungen der Dirac-Gleichungen aus und benutzt die Operator-Technik von P.G.H. Sandars (13) zur Berechnung im L-S-Kopplungs-Schema (s. Kap. 1). Es zeigt sich, daß die Kristallfeld-Operatoren nicht mehr diagonal in der Multiplizität sind. (Das liegt daran, daß nach Sandars die elektrostatischen Potentiale des Kristallfeldes durch Doppel-Tensor-Operatoren ergänzt werden, die ähnlich wie die Spin-Bahn-Kopplung auf Elektronenspin und auf den Bahnanteil wirken.) Bereits in zweiter Ordnung der Störungsrechnung ergibt sich ein Beitrag zur Grundzustandsaufspaltung.

$$[3, 4] \quad D_R \propto \frac{\langle {}^6S_{5/2} M | \sum_i \xi_i \vec{L}_i \vec{S}_i | {}^4P_{5/2} M \rangle \langle {}^4P_{5/2} M | A_2^0 b_2(11) W_0^{(11)2} | {}^6S_{5/2} M \rangle}{({}^4P) - E({}^6S)}$$

$W_0^{(11)2}$ ist der Doppel-Tensor-Operator, $b_2^{(11)}$ wirkt nur auf den Radialanteil der Wellenfunktion. Nach Wybourne ist

$$[3, 5] \quad b_2(11) \propto [-5R_{+-}^2 + 3R_{++}^2 + 2R_{--}^2]$$

wobei
$$R_{+-}^2 = \int_0^\infty r^4 (F_+ F_- + G_+ G_-) dr$$

ist, und analog R_{++}^2, R_{--}^2 .

($F_\pm, G_\pm$ sind die Radialfunktionen der kleinen bzw. großen Komponenten der Dirac-Wellenfunktion, und $\pm$ bezieht sich auf $j = l \pm \frac{1}{2}$) Für

Schrödinger-Funktionen würde der Erwartungswert von $b_2(11)$ demnach verschwinden.

J. Kondo (7) und später Sharma, Das und Orbach (9) berechneten den Einfluß von Elektronenüberlapp und kovalenter Bindung. Es zeigt sich, daß diese beiden Anteile gegeneinander wirken. Nach der Rechnung von Kondo ist $D \propto (\lambda^2 - S^2)$, λ ist der Kovalenzparameter, S das Überlappintegral.

Es wird vermutet, daß in Kristallen mit starker kovalenter Bindung dieser Anteil relativ groß werden kann. Ebenso kann bei kleinen Ligan- denabständen das Überlappintegral sehr stark anwachsen.

4. Form des Kopplungstensors:

Die Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen dem Ver- zerrungsfeld ϵ_{ij} und dem D-Tensor führt zu einem Kopplungstensor $\Gamma'_{ij,kl}$. Wegen der linearen Verknüpfung von Spannungs- und Verzerrungs- feld (über den Elastizitätstensor) ergibt sich ebenso ein Tensor $\Gamma_{ij,kl}$ zwischen Spannungstensor P_{ij} und D-Tensor (16).

Es wird angenommen, daß die Mangan-Dotierung die elastischen Eigenschaften von NaCl nur wenig ändert. Der Dotierungsgrad ist 0,3 mol% $MnCl_2$ in der Schmelze und vermutlich eine Größenordnung geringer im Kristall.

Daher werden für die Umrechnung von Γ' in Γ die in der Literatur angegebenen elastischen Konstanten benutzt. Eine Zusammenstellung für viele Ionenkristalle und für Temperaturen bis $4^\circ K$ findet man bei Lewis, Lehoczky und Briscoe (22). Sowohl der Spannungstensor als auch der D-Tensor sind symmetrisch; daher hat die Kopplungsmatrix 6×6 unab- hängige Konstanten. Man zählt im allgemeinen die Indexkombinationen in der Reihenfolge xx, yy, zz, yz, zx, xy von 1 bis 6 durch und schreibt Γ_{15} statt $\Gamma_{xx, zx}$ usw. (siehe z. B. Kittel, 23).

Abgesehen von Zentren mit kubischer Symmetrie, ist die Kopplungs- matrix nicht symmetrisch.

Mit Hilfe gruppentheoretischer Tabellen (Koster, Dimnock, Wheeler, Satz 24) läßt sich berechnen, welche Komponenten des Kopplungstensors verschwinden und welche einander gleich sind.

Im vorliegenden Fall führen einfache Symmetrieüberlegungen am schnellsten zum Ziel. Die Komponenten P_i ($i = 1, \dots, 6$) des Spannungstensors transformieren sich wie Koordinatenprodukte. Die Komponenten D_i ($i = 1, \dots, 6$) des D-Tensors transformieren sich wie Produkte von Drehimpulsen; da aber das Quadrat der Inversion die Einheit ist, entspricht das ebenfalls Koordinatenprodukten. Die Komponenten des Kopplungstensors müssen sich also wie Produkte aus vier Koordinaten transformieren: $xxxx, xxyy, \dots, yxyx$.

Bei Zentrum I (Symmetrie C_{2v}) sind Symmetrieoperationen:

$x \longrightarrow -x, z \longrightarrow -z$. Daher müssen alle Komponenten Null sein, die x oder y linear oder kubisch enthalten. Bei Zentrum II (Symmetrie D_{4h}) sind $x \longrightarrow -x, y \longrightarrow -y$, sowie $\begin{cases} x \longrightarrow y \\ y \longrightarrow -x \end{cases}$ Symmetrieoperationen. Das führt zu Gleichheit der Komponenten mit folgenden Indexkombinationen:

$$\begin{aligned} \{xx, xx\} &= \{yy, yy\} \\ \{xx, yy\} &= \{yy, xx\} \\ \{xx, zz\} &= \{yy, zz\} \\ \{zz, xx\} &= \{zz, yy\} \\ \{yz, yz\} &= \{zx, zx\} \end{aligned}$$

Die Kopplungstensoren haben also folgende Form:

$$\begin{array}{l}
 [4, 1] \text{ Zentrum I } (C_{2v}) \\
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \\
 \left(\begin{array}{ccc|ccc}
 \cdot & \cdot & \cdot & & & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & 0 & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & & \\
 \hline
 & & & \cdot & & 0 \\
 0 & & & & \cdot & \cdot \\
 & & & 0 & & \cdot
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (12 \text{ Konstanten})
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 [4, 2] \text{ Zentrum II } (D_{4h}) \\
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \\
 \left(\begin{array}{ccc|ccc}
 \cdot & \cdot & \cdot & & & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & 0 & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & & \\
 \hline
 & & & \cdot & & 0 \\
 0 & & & & \cdot & \cdot \\
 & & & 0 & & \cdot
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (7 \text{ Konstanten})
 \end{array}$$

Da der D-Tensor spurfrei angesetzt wird, ist für P_1, P_2, P_3 jeweils $D_1 + D_2 + D_3 = 0$.

Das sind für Zentrum I drei, für Zentrum II zwei Gleichungen, und es ergeben sich für Zentrum I neun, für Zentrum II fünf unabhängige Konstanten.

In den vorliegenden Messungen werden nicht alle diese Konstanten bestimmt. Teilweise sind sie überhaupt nicht meßbar, teilweise nur mit sehr großen Toleranzen abzuschätzen. Physikalisch interessant sind für den vorliegenden Fall ohnehin nur die Komponenten, die mit den berechneten verglichen werden können.

5) Definition einer für die Mechanismen charakteristischen Funktion $f(R)$

Die Aussagen über die Bedeutung der verschiedenen Mechanismen werden in dieser Arbeit aus der Variation des D-Tensors bei Verschiebung der Liganden und der weiteren Nachbarionen gewonnen. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß für alle Mechanismen die Beiträge der einzelnen Liganden näherungsweise linear superponiert werden können. Aus dem Transformationsverhalten des Tensors folgt, daß der D-Tensor in diesem Fall in der Form

$$[5, 1] \quad D_{ij} = \sum_L x_i^L x_j^L \cdot (1/R^L)^2 \cdot f^{(L)}(R^L)$$

geschrieben werden kann; wobei die Summation im Prinzip über den ganzen Kristall ausgedehnt wird. (x_i^L steht für die i - Komponente des L -ten Nachbarions; R^L ist der Abstand dieses Ions vom Mn^{++}).

Aus den Experimenten werden Aussagen über die Funktionen $f(R^L)$ gewonnen; daraus werden dann Rückschlüsse auf die Bedeutung der verschiedenen Mechanismen gezogen.

Für eine schwach verzerrte kubische (hier oktaedrische) Koordination der Liganden folgt [5, 1] in linearer Näherung aus dem allgemeinen Ansatz

$$[5, 2] \quad D_{ij} = f_{ij} (x^{(1,0,0)}, y^{(1,0,0)}, z^{(1,0,0)}, \dots, z^{(0,0,1)})$$

Das liegt daran, daß für die schwache Verzerrung nur die partiellen ersten Ableitungen nach den Koordinaten benötigt werden, und daß die Spur des D-Tensors nicht meßbar ist. Der Beweis wird im Anhang A1 mit gruppentheoretischen Methoden geführt.

Während druck-induzierte Verzerrungen ($\approx 10^{-4}$ Gitterkonstanten) sicher in der linearen Näherung berechnet werden können, erscheint dies fraglich für die Verzerrungen, die bei Zentrum I durch die Lücke verursacht werden ($\approx 10^{-2} - 10^{-1}$ Gitterkonstanten). Es ist aber zu erwarten,

daß die Beiträge der einzelnen Ionen auch über die lineare Näherung hinaus entkoppelt bleiben:

A) Bei den Kristallfeld-Mechanismen erhält man eine Kopplung der Ionenbeiträge, da neben dem separierbaren Matrixelement der Form

$$\langle \phi_1 | V_{ax} | \phi_2 \rangle$$

bei den Prozessen höherer Ordnung noch Matrixelemente über das kubische Kristallfeld eingehen. (ϕ_1, ϕ_2 sind im Allgemeinen keine Zustände des freien Ions, sondern Kristallfeld-Zustände). Außerdem hängen die Energienenner vom kubischen Kristallfeld ab.

Bei Wybourne's relativistischem Prozeß (11) hängt D vom Matrixelement $\langle {}^6S | Y^{2,0} | {}^4P(\Gamma^4) \rangle$ ab, und der Energienenner ist $(E({}^6S) - E({}^4P))$. Aus der Arbeit von Orgel (14) läßt sich entnehmen (Abb. 2), daß die Abhängigkeit des Energieabstandes vom kubischen Feld relativ schwach ist. Daher ist zu erwarten, daß die Ionenbeiträge in guter Näherung als entkoppelt betrachtet werden können.

Die Ausdrücke

$$[5, 3] \quad D = K \cdot A^{2,0}, \quad E = K \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot (A^{2,-2} + A^{2,2}) \cdot 1/2$$

aus (16) für den relativistischen Prozeß sind übrigens mit dem Ansatz [5, 1] gleichwertig.

Im Anhang A1 wird gezeigt, daß Änderungen des kubischen Kristallfeldanteils in linearer Näherung ohnehin nur Beiträge zur Spur des D-Tensors bringen und damit nicht beobachtbar sind.

Daher wird für alle Kristallfeldprozesse angenommen, daß der Ansatz [5, 1] gilt, solange die Änderung des kubischen Kristallfeldes

$$A^{4,0} \cdot \sum_i f_{ii}^4 \left\{ Y_{(i)}^{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_{(i)}^{4,4} + Y_{(i)}^{4,-4}] \right\}$$

a) relativ gering oder

b) linear in der Verzerrung ist.

Neben Ionenverschiebungen können auch elektronische Verschiebungen zu einer Kristallfeld-Änderung beitragen. Im allgemeinen können Dipole als zusätzliche Ionenauslenkungen betrachtet werden.

B) Zur Berechnung der Beiträge aus der kovalenten Bindung Ionenüberlapp wird in der Regel ein LCAO-Ansatz benutzt. In der Theorie von Kondo (7) wird der σ -Überlapp der $3d(0)$ -Wellenfunktion mit der $np(0)$ -Wellenfunktion der Liganden berücksichtigt (die Achse z ist in die Ligandenrichtung). Außerdem wird die $np(0)$ -Wellenfunktion der Ligandenbarionen wegen Kovalenz jeweils als $(\varphi_{np(0)} + \lambda \varphi_{3d(0)})$ geschrieben, wobei λ der Kovalenzparameter.

Schreibt man die $3d(0)$ -Funktion des Mn^{++} entsprechend um

$$\varphi'_{3d(0)} = N \cdot \left(\varphi_{3d(0)} + \sum_i \kappa_i \varphi_{np(0)} \right)$$

und orthogonalisiert sie auf die Wellenfunktion der Liganden in die z -Richtung, erhält man für den Normierungsfaktor bei Entwicklung in quadratischen Gliedern:

$$N^2 = \frac{1}{\left(1 + \sum (\lambda_i^2 + S_i^2) \right)} \quad S = \text{Überlappintegral}$$

Die Konstanten des D-Tensors erhält Kondo durch Berechnung der Spin-Wechselwirkung und der quadratischen L-S-Kopplung bei verschiedener Wahl der Quantisierungsachse des Spins. Dies entspricht der technischen Situation in der ESR- wenn der Zeeman-Effekt groß ist, die zu erwartende Anisotropieenergie.

Da in dieser Näherung der Beitrag der einzelnen Ionen entkoppelt ist, sollte der Ansatz [5, 1] gelten, und zwar auch für Verzerrungen des Oktaeders, bei denen λ_i^2 und S_i^2 nicht mehr nur linear von der Verzerrung abhängen. In der Tat ergeben sich für D und E aus (5.1) die

$$[5, 4] \quad D = \int (R) \cdot \left\{ R_{(0,0,1)} + R_{(0,0,\bar{1})} - \frac{1}{2} \left(R_{(1,0,0)} + R_{(\bar{1},0,0)} \right) \right\}$$

$$[5, 5] \quad E = \int (R) \cdot 2 \left(\sin^2 P_{(1,0,0)} - \sin^2 P_{(\bar{1},0,0)} \right)$$

wobei $P_{(1,0,0)}$ der Winkel der Auslenkung des $[1, 0, 0]$ -Ions b

Bei Beachtung des etwas anderen Verzerrungsmodells bei Kondo entsprechen diese Ausdrücke den von Kondo angegebenen Formeln, $\int (R)$ gibt die Abstandsabhängigkeit des Ausdruckes

$$(\lambda^2 - s^2)$$

an.

Sharma et al. (9) berechneten die kovalente Bindung, wobei sie die Liganden nicht nur in der Deformation der Mn^{++} -Wellenfunktion berücksichtigen, sondern die Matrixelemente der Spin-Spin-Wechselwirkung und der quadratischen Spin-Bahn-Wechselwirkung auch zwischen den Funktionen des Zentralions und der Liganden berechnen ("local", "nonlocal" und "distant" contributions).

Sharma's Ergebnisse lassen sich nicht in der Form $[5, 1]$ schreiben. Die "local contributions" für den E-Wert verschwinden; bei den "nonlocal" und "distant-contributions" ergibt sich ein zusätzlicher konstanter Faktor vor dem Ausdruck für E. Auch die Zusammenfassung aller Mechanismen beseitigt diese Diskrepanz nicht.

Es wurde nicht explizit nachgerechnet, ob sich die Diskrepanz dadurch erklären liesse, daß Sharma nicht die Winkelabhängigkeit der Energien bei verschiedenen Quantisierungs-Achsen, sondern die Matrixelemente

$\Delta M_s = 0$ und $\Delta M_s = 2$ bei den Zuständen $5/2$ und $1/2$ berechnet.

Da aber bei Sharma's Berechnungen die Einflüsse der einzelnen Liganden separiert bleiben, müßte $[5, 1]$ wieder über die lineare Näherung hinaus gelten, und $\int (R)$ -analog wie bei Kondo- die Abstandsabhängigkeit der Ionenbeiträge beschreiben.

C) Es bleiben nun noch die Funktionen $\int (R)$ für die verschiedenen Mechanismen zu diskutieren. Nach den Ergebnissen der Arbeiten (8, 9, 19) genügt es, den "relativistischen" Mechanismus von Wybourne (11), den Blume-Orbach-Mechanismus (21) und die Molecular-Orbital-Ansätze zu berücksichtigen; die anderen bringen nur geringe Beiträge.

Für den "relativistischen" Mechanismus läßt sich $\int^L (R^L)$ aus (19) berechnen. Man erhält

$$[5, 6] \quad \int^L (R^{(L)}) = K_{rel} \cdot \frac{1}{R^3} \cdot \frac{q_L}{|e|}$$

Nach (19) ergibt sich K_{rel} aus A. v. Heuvelen's Rechnungen (12) zu

$$K_{rel} = 7,72 \cdot 10^3 \text{ Gauss/\AA}^3$$

Der D-Tensor kann danach durch Gittersummen über den verzernten Kristall berechnet werden.

Auch der Pryce-Mechanismus enthält ein Matrixelement über $Y^{2,k}$ -Anteile des Kristallfeldes und hat daher die gleiche Abstandsabhängigkeit.

Der Blume-Orbach-Mechanismus (21) enthält ein Kristallfeld-Matrixelement über Feldkomponenten vom Typ Y_4^k . Die Kristallfeld-Amplituden hängen proportional $1/R^5$ vom Abstand ab; entsprechend erwartet man $\int(R) \sim 1/R^5$.

Beim Druckeffekt ist über die Veränderung des kubischen Feldes auch ein Effekt 2. Ordnung zu erwarten, da der "statische" D-Tensor beeinflußt wird. Wenn dieser Effekt in der Größenordnung der relativen kubischen Kristallfeldänderung liegt, sollte der Einfluß der geänderten axialen Felder überwiegen.

Für den Mechanismus der kovalenten Bindung ist es naheliegend, für $\int(R)$ eine Form - ähnlich wie die Born-Mayer-Wechselwirkungsenergie - anzunehmen, da das Quadrat des Überlappintegrals S nach Hafemeister und Flygare (43) in guter Näherung der Born-Mayer-Energie proportional ist. Über die Abstandsabhängigkeit von λ^2 konnte nichts ermittelt werden; es scheint jedoch plausibel, daß sie ähnlich stark ist. Es werden daher die Formeln

$$[5, 7] \quad K_{kov} \cdot e^{-r/\rho} \quad \text{oder} \quad K_{kov} \cdot 1/R^n$$

mit $\rho = 0,3 \dots 0,4 \text{ \AA}$ bzw. $n = 8 \dots 10$ angesetzt.

Da die Funktionen am Ort der übernächsten Nachbarionen schon vernachlässigbar klein sind, kann auch hier die Summation formal über den ganzen Kristall ausgedehnt werden.

Zusammenfassung:

Für alle Mechanismen wird eine Schreibweise in der Form [5, 1] als zulässig angesehen. Die Funktion $f(R)$ wird bei Kristallfeld-Prozessen in der Form

$$[5, 8] \quad f^L(R^{(L)}) \propto \frac{1}{R^\nu} \cdot \frac{q_L}{|e|}$$

mit $\nu = 3 \dots 5$ angesetzt.

Beiträge der kovalenten Bindung sollten einen stärkeren Abfall mit wachsendem Abstand ergeben, etwa in der Form

$$[5, 9] \quad f(R) = \frac{1}{R^\nu} \quad \text{mit } \nu = 7 \dots 10$$

$$[5, 10] \text{ oder } f(R) = K \cdot e^{-r/\varrho} \quad \text{mit } \varrho = 0,3 \dots 0,4 \text{ \AA}$$

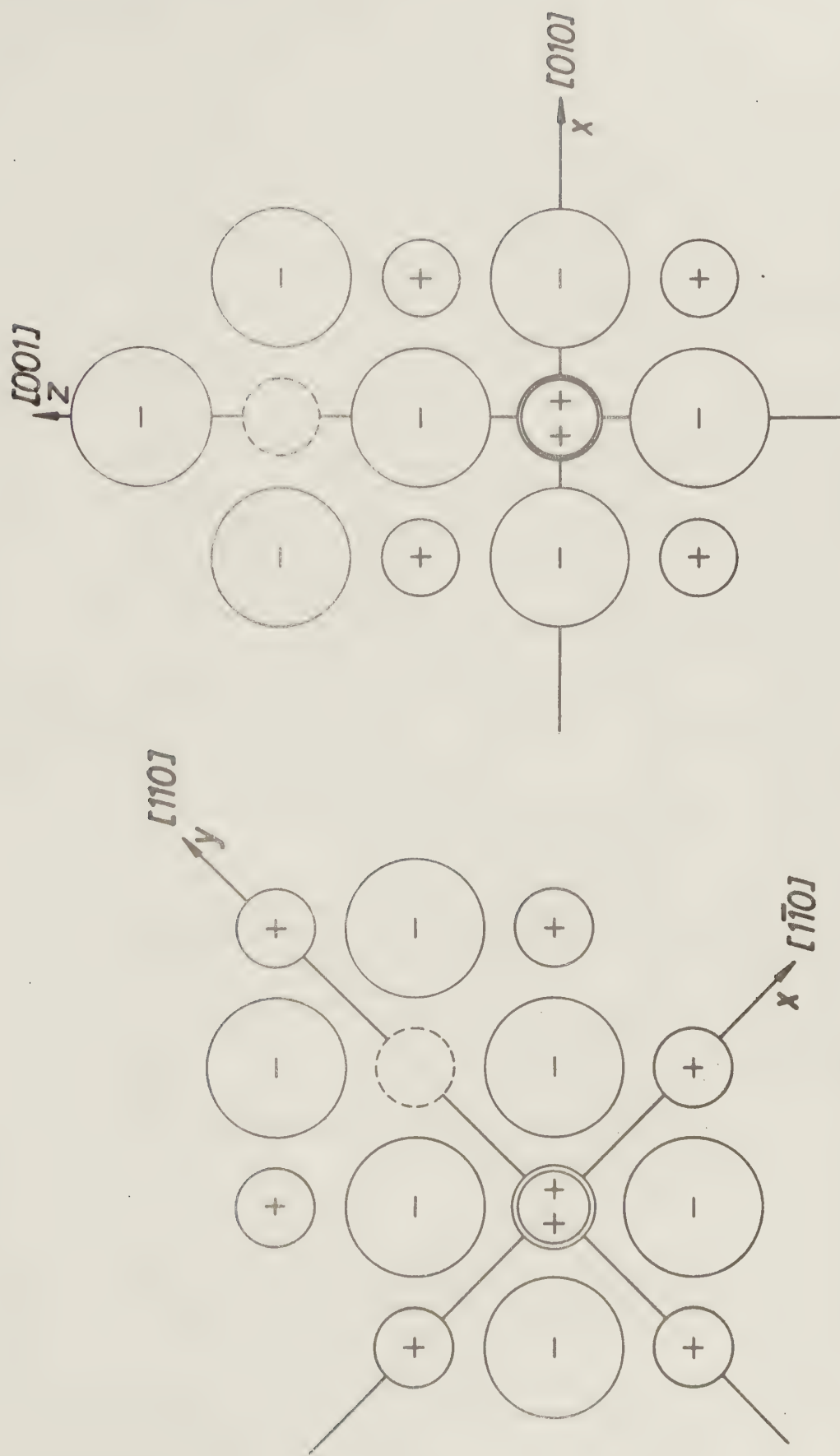


Abb. 3 Modell des Zentrums I

Abb. 4 Modell des Zentrums II

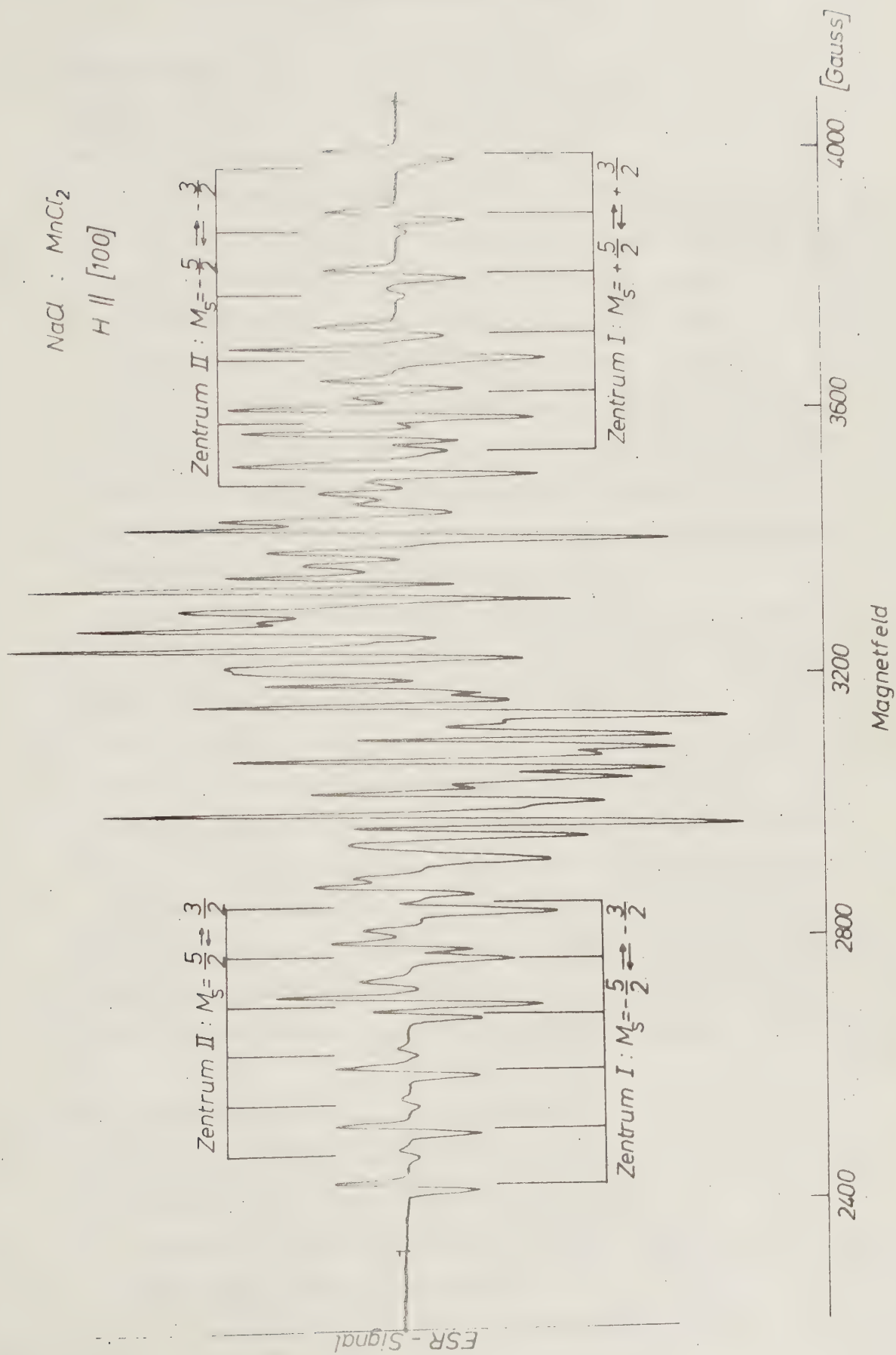


Abb. 5 ESR - Spektren von Mn^{2+} - Zentren in NaCl

6) Experimentelle Anordnungen zur Messung von ESR-Spektren bei uniaxialem Druck.

6.1 Vorbemerkungen

Uniaxialer Druck wird bei ESR-Untersuchungen im wesentlichen aus zwei Gründen angewandt:

- a) Molekülzentren oder Jahn-Teller-verzernte Zentren (25, 26. 1, 2), die eine nichtkubische Deformation ihrer Gitterumgebung verursachen, werden durch uniaxialen Druck umorientiert.
- b) Die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators werden durch die druckindizierte Verzerrung des Kristallgitters beeinflusst (16, 26). Durch diese Untersuchungen erhält man Spin-Gitter-Kopplungskonstanten, aus denen die Relaxationsmechanismen (direkte Prozesse) berechnet werden können. Diese Untersuchungen werden in der Regel an kubischen Zentren durchgeführt, da die Kopplungstensoren dann eine sehr einfache Form haben.

Hier wird zunächst der Aufbau einer Apparatur beschrieben, mit der noch relativ kleine Druckeffekte nachgewiesen werden können, und zwar bei Temperaturen bis 20° K. Zudem erlaubt die Apparatur die Untersuchung von Farbzentren, die bei tiefen Temperaturen durch UV- oder Röntgenbestrahlung erzeugt werden.

Außerdem wird noch eine sehr einfache Anordnung benutzt, die bei geringerer Nachweisgenauigkeit einen größeren Winkelbereich einzustellen erlaubt. Dies erwies sich als notwendig, da die C_{2v} -Symmetrie des Mn^{++} -Zentrums (I) zu einem komplizierten Koppelungstensor führt und Messungen bei verschiedenen Winkeln zwischen Zentrenachsen, Magnetfeld und Druckrichtung erfordert.

6.2 Meßtechnische Schwierigkeiten und Störeffekte:

Die bei uniaxialem Druck auftretenden Effekte erscheinen als Linienverschiebungen oder Änderungen der Linienhöhe:

- 1.) Beeinflussungen der Konstanten des Spin-Hamilton-Operators führen zu Linienverschiebungen.

- 2.) Bei Zentren mit nichtkubischer Symmetrie und starkem "elastischem Dipol" kann eine Umorientierung zu Änderungen der relativen Linienhöhen führen.

Beide Erscheinungen können durch eine Reihe von Störeffekten vorge-
täuscht werden:

- 1, a) Verschiebungen der Resonatorfrequenz führen beim "high-power"-Betrieb der ESR-Anlage, d. h. bei Stabilisierung der Klystronfrequenz auf die Meßcavity, zu Linienverschiebungen. Sie können in erster Näherung durch eine genaue Frequenzmessung ($\approx 10^{-5}$) oder durch Beobachtung eines neutralen Eichsignals ermittelt werden. Bei nicht zu großen Feinstruktur- oder Hyperfeinstrukturaufspaltungen im Vergleich zur Zeeman-Energie ist eine lineare Korrektur des g-Wertes ausreichend.

Im "low-power"-Betrieb, d. h. bei Stabilisierung der Klystronfrequenz auf eine Referenzcavity, führen Frequenzverschiebungen der Meßcavity zu Linienformänderungen. Die genaue Einstellung auf Absorption bzw. Dispersion wird gestört, und es entsteht eine schwierig zu korrigierende Linienform.

Trotz eines massiven Resonatoraufbaus erreichen bei den Mn^{++} -Messungen diese Störungen die Größenordnung der echten Effekte (Verschiebungen von ca. 0,5 - 1 Gauss bei 100 at).

- 1, b) Bei Zentren mit winkelabhängigen Spektren entstehen Linienverschiebungen durch Änderung der Kristallorientierung im Magnetfeld. Deshalb werden bei stark anisotropen Zentren die Messungen möglichst in Orientierungen des Kristalls vorgenommen, bei denen die vorhandenen Aufspaltungen Extremwerte annehmen.

Beispiel bei den vorliegenden Messungen an Mn^{++} :

Die größten Linienverschiebungen durch die Änderung des D-Wertes liegen in der Größenordnung von 1 Gauss/100 at.

In den ungünstigsten Orientierungen treten Verschiebungen der Größenordnung 5-10 Gauss bei 1° Winkeländerung auf.

Winkeländerungen des Meßsystems beim Anlegen des Druckes sind leicht zu eliminieren, ebenso plastische Verformungen des Kristalls. Elastische Verformungen können nur durch Messungen in einem Winkelbereich um die Extremlagen entdeckt werden.

2) Änderungen der Linienintensität werden durch folgende Störungen vorgetäuscht:

- a) Beeinflussung der Resonatorgüte ändert die Empfindlichkeit der Meßanlage.
- b) Änderung der Feldverteilung in der Cavity beeinflußt den Füllfaktor.
Diese Störeffekte führen zu gleichmäßiger Änderung aller Linienhöhen und sind daher durch Eichsignale leicht zu eliminieren.
- c) Störungen der Absorptions-Dispersions-Einstellung im "high-power" Betrieb und
- d) Kristallbiegungen oder Orientierungsänderungen erzeugen bei teilweise oder vollständig überlagerten ESR-Linien relative Änderung der Linienhöhen. Um (d) exakt auszuschalten, müßte das Integral über die Absorptionslinie ermittelt werden, d. h. das zweifache Integral über die von der Anlage ausgegebene differenzierte Absorptionslinie. Insbesondere ist zu beachten, daß bei kleinen Änderungen der Linienbreite (oder der Überlagerung von Linien) die Höhe des Meßsignals sich wie das reziproke Quadrat der Linienbreite ändert.

Die Fehler vom Typ 1a), 2a, b) und teilweise 2c) können im Prinzip durch Beobachtung eines Eichsignals in einer gesonderten Meßreihe ermittelt werden. Weitere Korrekturmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß die Verschiebungen der Linien bei Beeinflussung des D- oder A-Tensors in erster Ordnung symmetrisch sind.

6.3 Aufbau der Meßcavity mit Referenzkristall

In dieser Arbeit wird eine Referenzkristall-Anordnung beschrieben, bei der Meß- und Referenzkristall parallel nebeneinander im Magnetfeld angebracht sind und unabhängig voneinander ausgemessen werden. (Für ESR-Messungen bei hydrostatischem Druck ist bereits von Wait (15) eine Referenzkristallanordnung beschrieben worden). Linienform-Änderungen, Frequenzverschiebungen, Winkeländerungen des Meßsystems und Güteänderungen des Resonators werden auf diese Weise vollständig eliminiert. Dafür ist eine Abnahme der Empfindlichkeit in Kauf zu nehmen, da sich nicht gleichzeitig beide Kristalle am Ort maximaler magnetischer Feldstärke des Mikrowellenfeldes befinden können.

Die Meßcavity ist ein einfacher (H101)-Hohlraumresonator aus Messing, innen poliert, versilbert und vergoldet. Abb. (6) zeigt den mechanischen Aufbau. Der Resonator ist in der Mitte aufgeteilt; die Kristalle mit der Druckeinrichtung und den Modulationsbügeln befinden sich in der oberen Hälfte. Als Druckstempel dient ein zylindrischer Rubin von 5 mm Durchmesser und 10 mm Länge; auf der Gegenseite der Bohrung ist in die Wand eine Scheibe aus (nicht-magnetischem) V A - Stahl eingearbeitet.

Die Kristalle sind ca. 14 mm lang und können einen Querschnitt von maximal 3,5 x 3,5 mm haben. Sie sind in Abb. (6) aus Überichtsgründen nicht eingezeichnet.

Die Modulationsbügel sind dicht über die Kristalle gebogen und am Kopplungsschlitz in der Cavitymitte einseitig angelötet. Jedes Bügel - Paar ist an einen eigenen 100 kHz Modulationstransformator auf der Oberseite des Resonators angeschlossen (s. Abb. 9). Die Streuung der Modulationsfelder zum anderen Kristall wird durch die Kopplung der beiden Transformatoren teilweise kompensiert; durch zusätzliche Hilfswicklungen wird sie auf unter 3 % beseitigt.

Jeder der eisenfreien Modulationstransformatoren besteht aus einer Primärspule mit ca. 300 Windungen und einer Kupfer-

Durch Einlegen von Teflonscheiben in den unteren Cavityteil läßt sich diese Schwierigkeit so weit beheben, daß eine Güte von schätzungsweise 2000 - 3000 erreicht wird. Dieser Ausgleich muß bei jedem Wechsel der Kristalle erneut vorgenommen werden.

6.7 Kraftübertragung:

Aus Abb. (7) ist die Kraftübertragung ersichtlich. Das Hebelverhältnis ist $1 : (5 \pm 0,2)$; die Reproduzierbarkeit wird auf 1 - 2% geschätzt.

Der Zug (mittels Chromnickel-Drähten wegen des hohen Widerstandes) erfolgt in Längsrichtung des Hohlleiters. Dadurch werden Winkeländerungen des Meßsystems möglichst gering gehalten.

Um eine möglichst einfache Kraftführung in dem Kryostaten zu erhalten, werden Drehdurchführungen gewählt. Sie sind leicht abzudichten und können mit geringem Reibungswiderstand gebaut werden.

Die Kraft wird mit Dehnungsmeßstreifen (Halbleiter-DMS PR 9861 der Firma Philips) gemessen. Da der Resonator auf verschiedene Temperaturen gebracht werden soll, werden sie am oberen Hebelsystem befestigt. Sie sind auf eingeschlitzte Träger aufgeklebt, damit die Dehnung ausreichend groß wird. Um den Einfluß von Querverbiegungen der Hebel möglichst gering zu halten, sind die Träger so umgebogen, daß der Streifen etwa im neutralen Dehnungsbereich des Hebels (für Querverbiegungen) liegt.

Bei den Messungen werden die beiden Streifen in Serie gelegt und mit einem Kompensator zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschaltet. Die Differenzspannung dient zur Kraftmessung. Sie wird während der Messungen auf einem Schreiber aufgezeichnet, damit thermische Widerstandsänderungen berücksichtigt werden können. Die Reibungsverluste des Druckstempels an der Cavity und des Hebelsystems sind bei Zimmertemperatur unmeßbar gering.

Bei 72°K zeigen die Messungen an Mn^{++} einen geringfügigen Unterschied, wenn die gleiche mittlere Kraft von höherer oder geringerer

schleife als Sekundärwicklung; um mechanische Schwingungen im H_0 -Feld zu vermeiden, sind die Wicklungen mit Araldit vergossen. Durch die hohen Ströme in den Bügeln kann der Kristall erwärmt werden; bei schlechter thermischer Ankopplung, insbesondere bei druckabhängiger thermischer Ankopplung, können dadurch Fehler auftreten. Durch Messung bei verschiedenen Modulationsamplituden wurde nachgeprüft, daß bei dem unten beschriebenen Einbau des Kristalls solche Fehler vermieden werden.

6.4 Ankopplung:

Eine Iris-Ankopplung ist aus Platzgründen bei dieser Bauweise der Cavity nicht möglich. Das Mikrowellenfeld wird deshalb durch einen ca. 2 mm breiten Schlitz mittels einer geschlossenen Schleife aus Silberdraht eingekoppelt (d. h. magnetisch - magnetisch). Die Kopplungsstärke wird durch verschiedene Eintauchtiefen variiert und ist schwierig einzustellen (Abb. 8).

6.5 Kristallpräparation:

Die Kristalle werden in quadratische Säulen von 2 - 3 mm Stärke und 14 mm Länge gespalten oder gesägt. Die Endflächen werden mit feinem Sandpapier nachgeschliffen. Zum Ausgleich kleiner Unregelmäßigkeiten werden auf beide Endflächen Scheibchen aus Glimmer (Kristall - Rubinstempel) bzw. aus Indiumfolie (Kristall - VA-Scheibe) mittels Silikonfett aufgeklebt. Durch diese Maßnahme wird die Kristallpräparation völlig unkritisch. Die Indiumfolie gewährleistet außerdem einen sehr guten Wärmekontakt zur Cavitywand.

6.6 Eintrimmen des Resonators:

In der vorliegenden Form ist die Güte der Cavity sehr gering, so daß nur stark absorbierende Proben ausgemessen werden können. Der Grund liegt vermutlich in der völlig gestörten Symmetrie zwischen den beiden getrennten Hälften, denn eine Auftrennung des Resonators ist nur an Stellen mit verschwindenden Querströmen erlaubt.

Belastung her erreicht wird. Es konnte nicht festgestellt werden, an welcher Stelle des Systems dieser Verlust auftritt. Für die Auswertung wurde dann der Mittelwert der beiden Ergebnisse genommen.

6.8 Automatisches Schließen des Resonators:

Der Kryostat wurde so gebaut, daß eine möglichst große Anzahl von Farbzentren untersucht werden kann. Da einige dieser Zentren nur bei tiefen Temperaturen durch UV- oder Röntgenbestrahlung erzeugt werden können, wurde die untere Hälfte der Cavity verschiebbar angebracht.

Zwei Federn aus Phosphorbronze halten normalerweise den Resonator geschlossen. Zur Bestrahlung kann jedoch der untere Teil der Cavity so weit vorgezogen werden, daß die Kristalle von unten frei zugänglich sind. Die untere Cavityhälfte wird an zwei (in Abb. 6 nicht eingezeichneten) Elektroden mittels Konstantendraht befestigt.

Durch ein Suprasilfenster im Boden des Kryostaten können die Kristalle aus einem Abstand von ca. 5 cm bestrahlt werden. Nach der Einstrahlung wird mit einem kurzen Stromstoß der Konstantendraht durchgeschmolzen, und die Cavity schließt sich.

Für die Messungen an den Mn^{++} -Zentren wurde diese Einrichtung nicht benötigt. Sie wurde jedoch verwendet, um die Umorientierung von Ag^{++} -Zentren in KCl bei uniaxialem Druck nachzuweisen (25b)

6.9 Aufbau des Kryostaten:

Die Konstruktion des Kryostaten ist aus der Schemazeichnung Abb. (5) und (7) ersichtlich. Der Aufbau ist unsymmetrisch, da der Resonator wegen des Hebelsystems nicht genau in der Mitte des Magneten hängen kann.

Der Hohlleiter besteht in seinem oberen Teil (bis zum Innentank) aus VA-Stahl, von da ab aus Kupfer.

Der untere Teil des Kryostaten ist abnehmbar, damit das Kraftübertragungssystem leichter zusammengebaut werden kann.

In die Bodenplatte ist ein Suprasilfenster von 30 mm Durchmesser eingekittet. In Abb. (5) sind die Drehdurchführungen nicht eingezeichnet. Von den drei Einfüllrohren zum Stickstoff-Abschirm-tank ist aus Übersichtsgründen nur eines eingezeichnet.

Trotz der unvollständigen Abschirmung sind Messungen von zwei Stunden Dauer bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff mit einer Füllung von 700 cm^3 möglich.

6 10 Ablauf der Messungen:

Die Messungen von ESR-Spektren bei uniaxialem Druck können mit der hier beschriebenen Einrichtung auf drei Arten erfolgen.

I) Messung an Referenz- und Meßkristall unmittelbar nacheinander bei konstanter Belastung. Diese Meßmethode ist am übersichtlichsten und am einfachsten quantitativ auszuwerten; sie wurde bei den Mn^{++} -Messungen fast ausschließlich benutzt.

II) Messung einer Differenz zwischen Meß- und Referenzsignal. Durch Variation der Modulationsamplituden bei gleichzeitiger Modulation beider Kristalle können sich die Signale kompensieren.

Eine Veränderung des Meßsignals beim Anlegen des Druckes führt zu einer Differenz. Bei Änderung der Linienhöhe hat dieses Signal die normale Linienform (d.h. 1. Abl. der Absorptionskurve), bei Linienverschiebungen erscheint die abgeleitete Linie (d.h. 2. Abl. der Absorptionskurve).

Diese Art der Messung ist nur für qualitative Untersuchungen von kleinen Effekten geeignet, da sie quantitativ schwierig auszuwerten ist und Störeffekte nur schwer eliminieren läßt.

III) Mittels zweier Reed-Relais kann die 100-kHz-Modulation zwischen Meß- und Referenzkristall umgeschaltet werden. Parallelgeschaltete Relais und der in der ESR-Anlage eingebaute NF-lock-in-Verstärker erlauben gleichzeitige Aufnahme von Meßsignal, Referenzsignal und Differenzsignal auf getrennten Schreibern. Methode II kann hier bei gleichen Modulationsamplituden für

beide Kristalle durch variable Schaltzeiten verwirklicht werden. Dieses Verfahren bringt zwar einen geringen Verlust an Empfindlichkeit, erlaubt aber Messungen bei variablen Temperaturen, da auch eine relativ schnelle Temperaturdrift nicht zu Störeffekten führt.

Für die Messungen an Mn^{++} -Zentren bei Zimmertemperatur wird noch eine weitere Druckeinrichtung benutzt, die in Abb. (10) gezeigt ist. Die Druckrichtung ist stets senkrecht zum statischen Magnetfeld H_0 .

Der Resonator ist eine zylindrische H 011-Cavity. Der Einbau eines Referenzkristalls ist nicht vorgesehen. Auf die Bodenplatte ist eine VA-Stahlscheibe von 10 mm Durchmesser aufgeklebt. Als Druckstempel dient auch hier ein Rubinstab, der von einem eingeschliffenen VA-Rundstab geführt wird.

Der Druck wird durch einen Balg aus Tombakschlauch erzeugt, in den Luft oder Stickstoff eingepreßt werden. Ein einseitig verschlossenes, starkwandiges Hg-Manometer dient zur Messung des Gasdruckes von maximal 3 at.

Zur Eichung des Systems sind auf der oberen Gegenplatte (Abb. 10) symmetrisch dünne Konstantandrähte (0,05 mm Durchmesser) aufgeklebt, die als Dehnungsmeßstreifen dienen. Durch Anhängen von Gewichten wird der Ausschlag geeicht. Wegen der Empfindlichkeit gegen Temperaturdrift wird während der Messung nur die Manometeranzeige ausgewertet.

Die Messungen erfolgen ausschließlich im "high-power"-Betrieb, d. h. mit Stabilisierung der Klystronfrequenz auf die Meßcavity. Um die Frequenzverschiebung berücksichtigen zu können, wird die Klystronfrequenz während der Messungen mit einem Hewlett-Packard-Zähler 5245 L mit Konverter-Einschub 5255 A gemessen und bei der Auswertung automatisch berücksichtigt.

Die NaCl-Kristalle sind nach dem Kyropoulos-Verfahren unter Argon gezogen und mit etwa 0,3 mol% dotiert. Vor den Messungen werden sie auf ca. 500⁰ C erhitzt und abgeschreckt. Die Präparation ist in Abschnitt (6, 5) beschrieben.

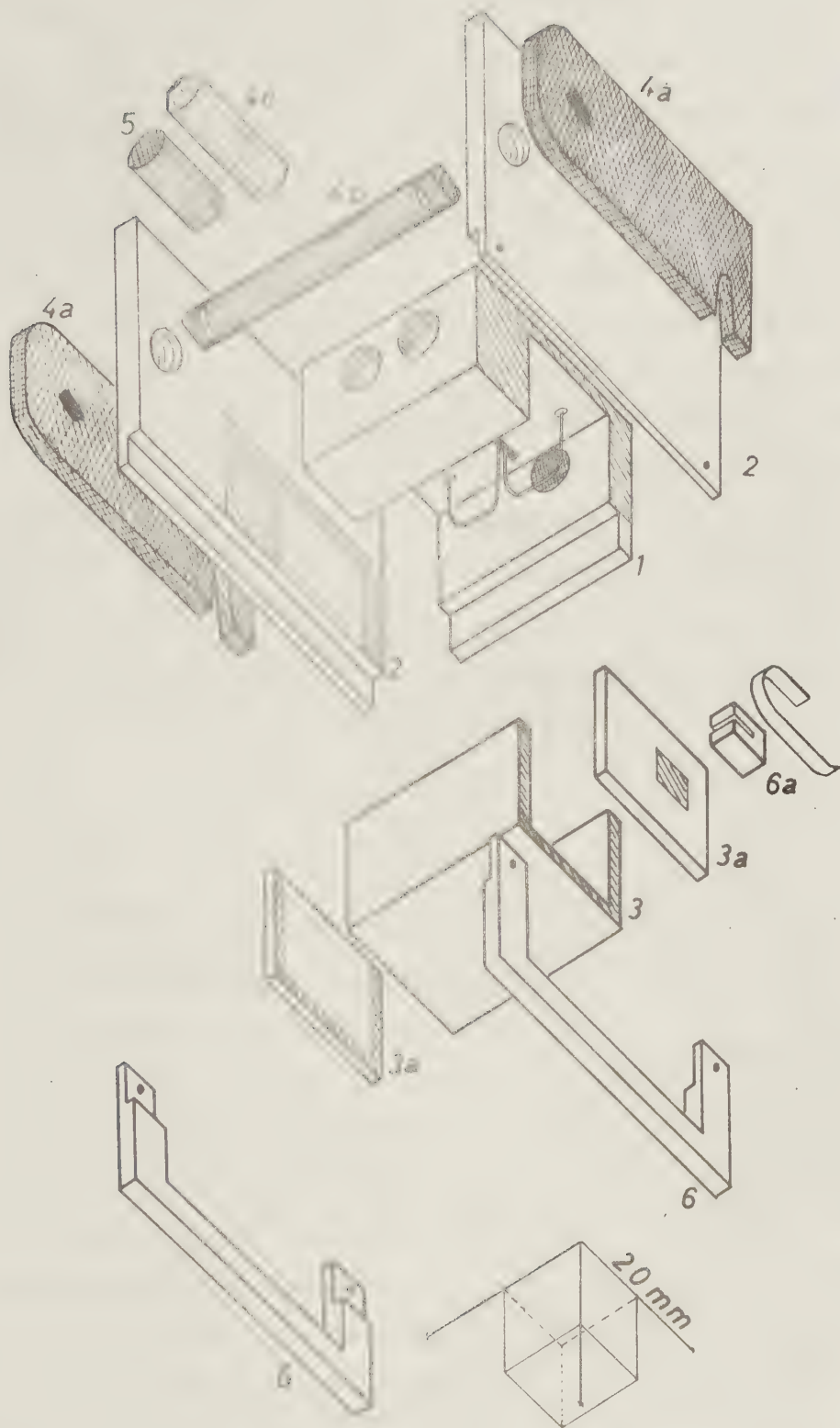
Um plastische Verbiegungen zu vermeiden, werden sie nicht höher als 250 at belastet.

Abb. 6

"Explosionsbild" des Resonators.

Die Abbildung ist ungefähr maßstäblich (vgl. auch Abb. 7, 8, 9)

- 1) Oberer Teil des H 101-Resonators mit den 5 mm-Bohrungen für den Druckstempel (4c) und dem Halter für den Referenzkristall. In die Rückwand ist eine VA-Stahl-Scheibe eingearbeitet (hart-gelötet). Außerdem sind zwei der vier Modulationsbügel und der Schlitz für die Koppelschleife sichtbar.
- 2) Seitenplatten: Der untere Rand ist als Gleitschiene für den Resonator-Unterteil ausgefräst. Über dem Resonator-Oberteil werden die Platten an den Hohlleiter gelötet (mit Wood'schem Metall).
- 3) Unterer Teil des Resonators: Er muß vor jeder Messung mit Teflonscheiben elektrisch symmetrisiert werden.
- 4) Hebelsystem für den uniaxialen Druck:
 - a) Hebel aus VA-Stahl mit Einkerbungen für den Zugdraht.
 - b) Achse aus VA-Stahl mit Schlitz für den kurzen Hebelteil (s. auch Abb. 7)
 - c) Druckstempel: Rubinstab mit 5 mm Durchmesser; oben ist ein Messingklotz aufgeklebt. Der kurze Hebelteil ist hier nicht eingezeichnet.
- 5) Halter für den Referenzkristall
- 6) Gleiteinrichtung zum Schließen des Resonators: Untere Gleitschiene und Gleit-Federbügel (6a). Zugfedern samt Halterungen sind nicht eingezeichnet (s. auch Abb. 9).

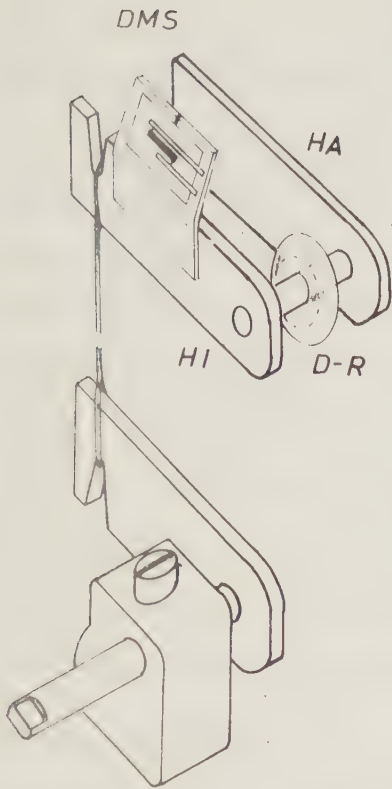


SCHRAFFIERT:
LÖTSTELLEN

Abb. 6 Resonator für uniaxialen Druck. (Text s. vorige Seite)

Abb. 7

Hebelsystem zur Druckübertragung.



Der Hebel HA befindet sich außerhalb des Resonators. D - R ist der Dichtungsring. Auf dem Innenhebel HI ist ein Träger für den Dehnungsmeßstreifen (DMS) aufgelötet. (Der Streifen sitzt näherungsweise über der neutralen Faser für Querverbiegungen). Der Zugdraht zum unteren Hebelteil besteht aus Chromnickel (wegen der Wärmeisolierung). Die Achse ist durch doppelte Lagerung gegen Verkanten gesichert. Bei sehr hohen Belastungen treten trotzdem Reibungsverluste auf; daher wird der Druck stets mit dem Dehnungsmeßstreifen gemessen.

Abb. 8

Mikrowellen-Ankopplung:

Der Kunststoffträger mit Silberdraht-Schleife wird zwischen Gleitschienen auf dem Hohlleiter festgeklemmt. Der Koppelschlitz ist 2 mm breit. Auf der Resonator-Oberseite sind die Anschlüsse der Modulationsbügel eingezeichnet. (Das andere Ende der Bügel ist auf Masse gelegt, d. h. am Resonator angelötet).

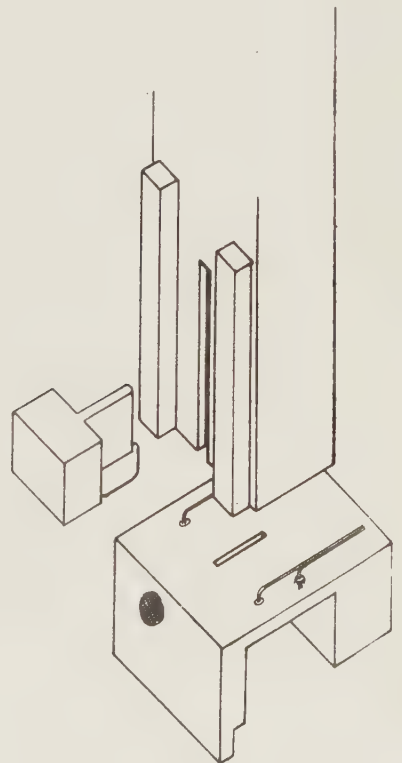


Abb. 9

Kryostat mit Cavity für uniaxialen Druck

Der Hohlleiter (HL) ist oben mit einer "Mipolam"-Membran abgedichtet. Bis zum Flansch über dem Innentank T1 besteht er aus VA-Stahl, von da ab aus Kupfer. Der Resonator ist - wegen des besseren thermischen Kontaktes - mit Wood'schem Metall angelötet. Über dem Resonator ist der Doppel-Transformator für die 100 kHz-Modulation eingezeichnet (Tr). Der Resonator wird von einer Zugfeder geschlossen gehalten.

Der unterste Teil des Kryostaten wird von einer Überwurfmutter gehalten und kann abgenommen werden. Im Boden des Kryostaten ist ein Quarzfenster eingeklebt.

T2 ist der Abschirmtank. Die Abschirmung wird nicht in dem untersten Teil des Resonators fortgesetzt.

Das äußere Hebelsystem für die Zuführung des Druckes ist nicht eingezeichnet.

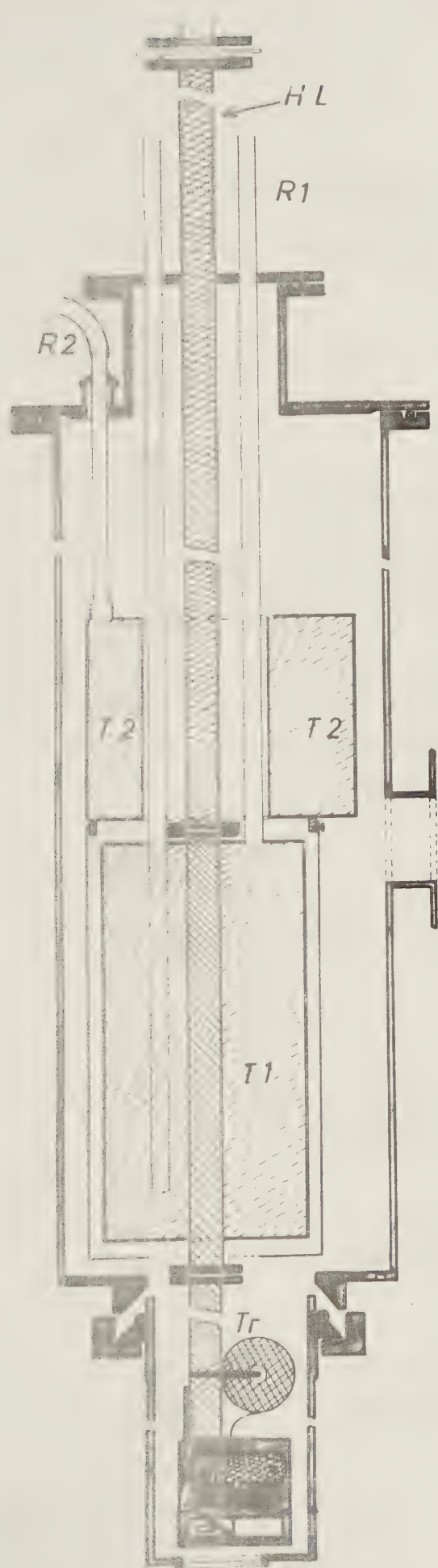


Abb. 2. Kapsel mit Druck-Cavity (Text s. vorige Seite)

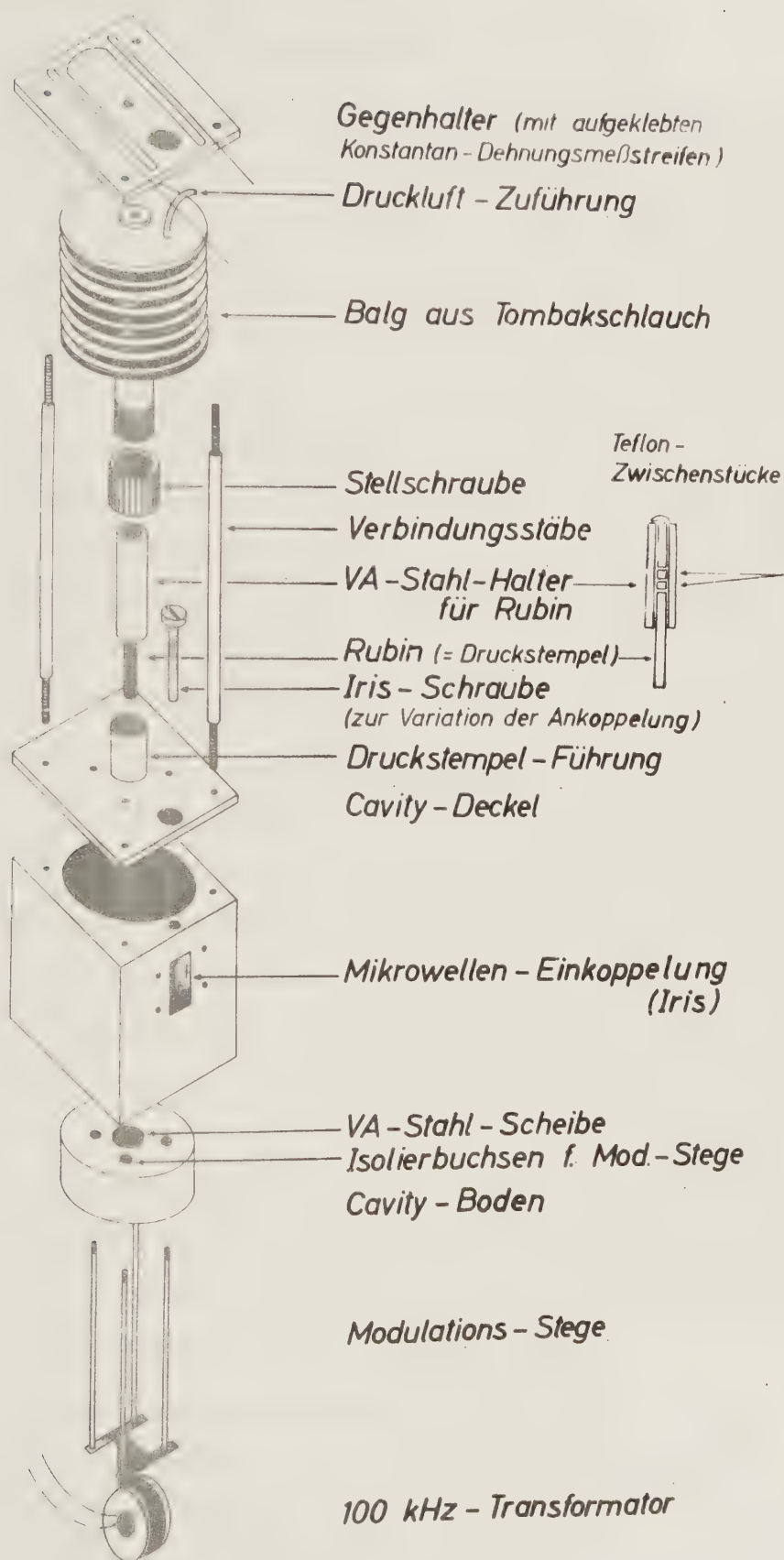


Abb. 10 Resonator für uniaxialen Druck ($P \perp H_0$)

7. Ergebnisse der Druck-Messungen an den Mn^{++} -Zentren

7.1 Auswertung der Meßergebnisse

Um die Änderungen des D-Tensors bei uniaxialem Druck zu bestimmen, werden die Verschiebungen der Liniengruppen ($M_s = \pm \frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2}$) gemessen. Die anderen Übergänge sind nicht eindeutig zu identifizieren, da sie mit Spektren anderer Mn^{++} -Zentren überlagert sind (s. Abb. 5).

Aus diesem Grund ist es nicht möglich, Änderungen des kubischen Aufspaltungsanteils $a \cdot (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$ zu ermitteln. Bei beiden Zentren ist jedoch a so klein (1,3 Gauss bzw. ≈ 0 Gauss), daß kein merklicher Einfluß zu erwarten ist. E. Feher hat bei ihren Messungen an Mn^{++} -Ionen in MgO-Kristallen bei uniaxialem Druck keine Änderung des kubischen Aufspaltungs-Anteils beobachtet obwohl in diesem Fall $a \approx 20$ Gauss ist.

Die Unterschiede in den Verschiebungen der Übergänge ($M_s = \frac{5}{2} \longleftrightarrow \frac{3}{2}$) und ($M_s = -\frac{5}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2}$) sind eine Größenordnung kleiner als die Verschiebungen selbst und liegen meist in der Größenordnung der Meßfehler. Aus diesem Grund wird stets der Mittelwert der Linienverschiebungen benutzt.

Hyperfeinstruktur-Änderungen werden im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls nicht beobachtet.

Die Messungen werden für $H_0 \parallel P$ mit dem Kryostaten, für $H_0 \perp P$ mit der Druck-Cavity Abb. 10 durchgeführt. In Tabelle {7, 1} sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt die Komponenten der Kopplungsmatrix an.

Weitere Komponenten sind nur in Kombinationen und mit sehr geringer Genauigkeit zu ermitteln. Für den Vergleich mit den theoretischen Werten sind sie dadurch wertlos. Auf ihre Berechnung aus Winkelabhängigkeiten wird deshalb verzichtet.

7.2 Temperaturabhängigkeit des Druckeffektes.

Der Druckeffekt ist auch bei 77° K gemessen worden. Es ergibt sich eine außerordentlich starke Reduktion der Verschiebung (ca. 50 %). Die Messung wurde allerdings nur für $P \parallel H_O \parallel z$ durchgeführt.

Von der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten her ist diese starke Reduktion nicht zu verstehen. Die Kombination ($S_{1,1} - S_{1,2}$), die in der Gittersummen-Näherung die Verschiebung ergibt, verringert sich um den Faktor 0.78 (gerechnet nach den elastischen Konstanten von 22). Eine Erhöhung der Reibung in der Druck-Apparatur hätte eine "Hysterese" zwischen Belastung und Entlastung des Kristalls ergeben müssen. Es wurde auch nachgeprüft, daß die Apparatur ohne Kristall bei 77° K sehr leichtgängig ist.

Zentrum II zeigt einen ungefähr gleichgroßen Abfall des Druckeffektes mit der Temperatur.

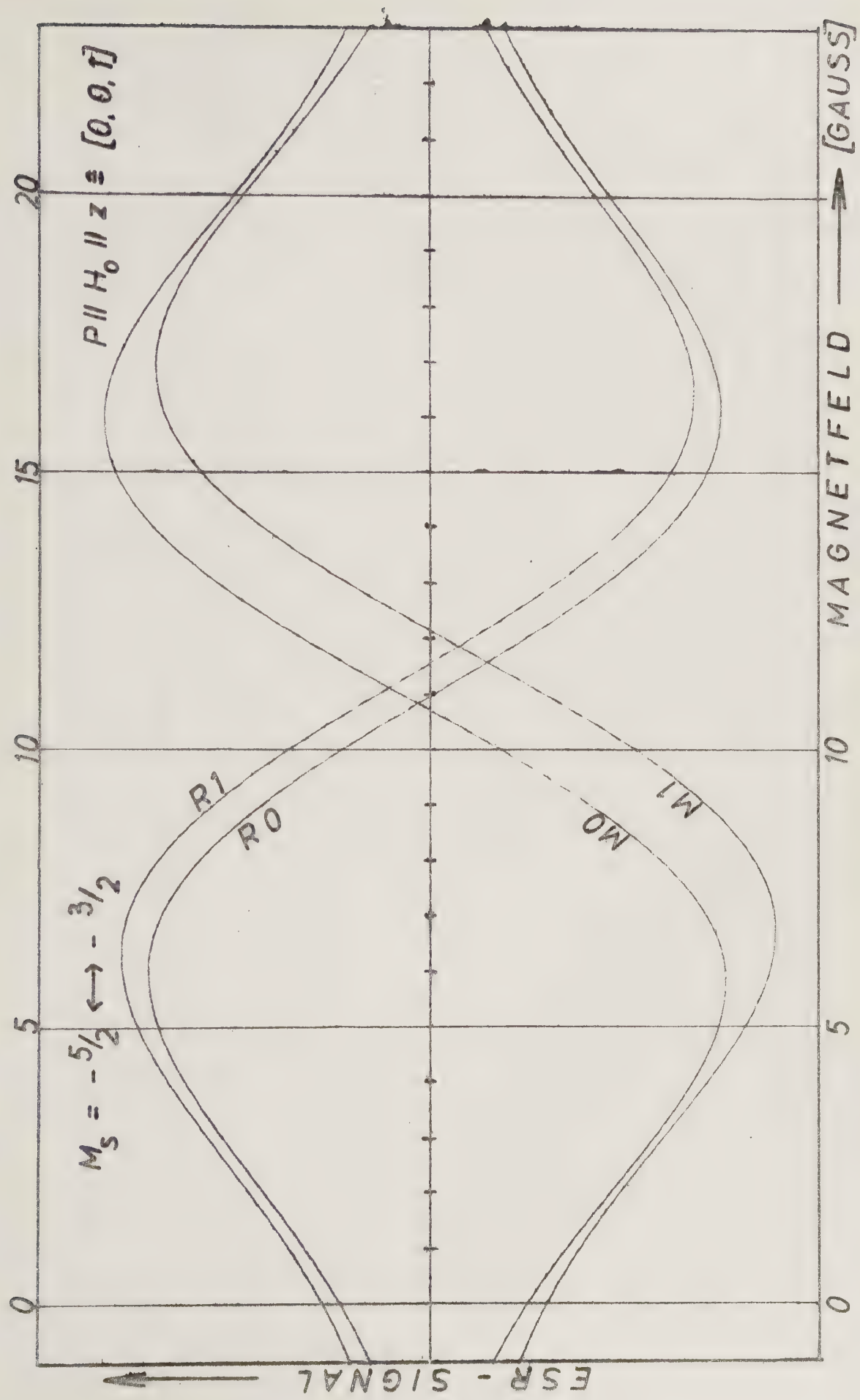


Abb. 11 Linienverschiebung bei uniaxialem Druck (Zentrum I). Druckdifferenz zwischen "0" und "1": 130 at.
 Die Verschiebung der Referenzkristall - Linie ist im wesentlichen auf eine Frequenzänderung zurück-
 geführt.

2. d

2. e

2. f

2. g

Tabelle { 7.1 }

Ergebnisse der Messungen an Zentrum I bei Zimmertemperatur

Druckrichtung: Koordinatensystem von		Magnetfeldrichtung Koordinatensystem von		Verschiebung der $(M_s = \pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2})$ - Übergänge bei 100 at	Komponenten des Kopplungstensors
Zentrum	Kristall	Zentrum	Kristall		

z	(0, 0, 1)	z	(0, 0, 1)	$+0,70 \pm 0,07$ G	$[3,3 = +0,117 \text{ G/at}]$
z	(0, 0, 1)	x	(1, -1, 0)	$+0,415 \pm 0,03$ G	$[3,1 = -0,069 \text{ G/at}]$
x	(1, -1, 0)	x	(1, -1, 0)	$0 \pm 0,02$ G	$[1,1 = 0]$
x	(1, -1, 0)	z	(0, 0, 1)	$-0,564 \pm 0,03$ G	$[1,3 = -0,094 \text{ G/at}]$
x	(1, 1, 0)	x	(0, 0, 1)	$-0,564 \pm 0,03$ G	$[2,3 = -0,094 \text{ G/at}]$
x	(1, 1, 0)	z	(1, -1, 0)	$-0,401 \pm 0,03$ G	$[2,1 = +0,077 \text{ G/at}]$
x	(1, 0, 0)	z	(0, 0, 1)	$-0,401 \pm 0,03$ G	$[2,1 = +0,077 \text{ G/at}]$
x	(1, 0, 0)	x	(0, 0, 1)	$-0,401 \pm 0,03$ G	$[2,1 = +0,077 \text{ G/at}]$

Ergebnisse der Messungen an Zentrum II bei Zimmertemperatur

Druckrichtung: Koordinatensystem von		Magnetfeldrichtung Koordinatensystem von		Verschiebung der $(M_s = -\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})$ - Übergänge bei 100 at	Komponenten des Kopplungstensors
Zentrum	Kristall	Zentrum	Kristall		

z	(0, 0, 1)	z	(0, 0, 1)	$-1,00 \pm 0,03$ G	$[3,3 = +0,167 \text{ G/at}]$
x	(1, 0, 0)	z	(0, 0, 1)	$-0,50 \pm 0,03$ G	$[1,3 = +0,083 \text{ G/at}]$

8. Berechnung der Ionenrelaxation in der Umgebung der Mn^{++} -Zentren

8.1 Vorbemerkungen:

In der Arbeit von Dreybrodt und Silber (19) werden die von Watkins gemessenen D- und E-Werte und der beobachtete elektrische Feldeffekt aus dem relativistischen Ansatz von Wybourne (11) und einem Beitrag der kovalenten Bindung berechnet. Für die Ionenrelaxationen werden dabei plausible Annahmen gemacht, die mit den von Bassani und Fumi (27) für Ca^{++} und Cd^{++} berechneten verträglich sind.

Aus zwei Gründen müssen die Relaxationen in dieser Arbeit explizit berechnet werden:

- 1.) Da aus den von Watkins (17) gemessenen Konstanten Aussagen über die Funktion $f(R)$ gewonnen werden sollen, ist eine genauere Kenntnis der Ionenauslenkungen notwendig. Wegen des langsamen Abfalls von $f(R)$ bei Wybourne's "relativistischem" Prozeß ist eine Berücksichtigung ausschließlich der nächsten Nachbarn nicht ausreichend.
- 2.) Um die Ionenverschiebungen bei uniaxialem Druck zu bestimmen, muß die Änderung der Kraftkonstanten in der Umgebung des Zentrums gegenüber denen im reinen NaCl berechnet werden. Dabei genügt es nicht, die Kraftkonstanten des Mn^{++} -Ions zu seinen Cl-Liganden zu ermitteln. Die Kraftkonstanten zwischen den Liganden und deren nächsten und übernächsten Nachbarn werden durch die ionische Polarisierung des Gitters verringert und müssen ebenfalls berechnet werden. Aus diesem Grunde werden diese Berechnungen für alle Ionen bis $[2, 2, 2]$ um das Mn^{++} -Ion durchgeführt. Die Rechenmethode entspricht dem Verfahren von Mott und Littleton (28), das von anderen Autoren (29) auf ähnliche Probleme angewandt und teilweise etwas verbessert wurde (30). Es folgt direkt aus der Born'schen Gittertheorie und berücksichtigt im Wesentlichen nur Coulombkräfte und die Born-Mayer-Abstoßung zwischen den Ionen.

Da diese Berechnung für andere als die nächsten Nachbarionen recht aufwendig ist, wurde bisher der Rest des Kristallgitters nur über die elastische und die dielektrische Kontinuums- theorie berücksichtigt. Eine elektronische Rechenanlage erlaubt hier eine Ausweitung des Verfahrens und eine bessere Näherung auch für weiter entfernte Ionen.

Die wesentlich eleganteren Methoden nach Kanzaki (31) und Hardy (32), die das gesamte Ionengitter mit einbeziehen und ohne Kontinuums- theorie auskommen sind hier nicht ohne weiteres zu benutzen, da sie nur in der harmonischen Näherung bei kleinen Relaxationen gelten. Eine Abänderung vieler Kraftkonstanten macht diese Verfahren komplizierter, zumal die neuen Kraftkonstanten ohnehin wieder aus dem Born'schen Ansatz bestimmt werden müssen:

8.2 Kurze Beschreibung des Rechnungsganges:

Für die Kräfte zwischen zwei Ionen wird der Born'sche Ansatz

$$[8.1] \quad W = - \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r} + C_{12} \cdot b \cdot e^{+(r_+ + r_- - r) \cdot g^{-1}}$$

gewählt. Die van der Waals-Kräfte werden dabei näherungsweise in Abstoßungspotential berücksichtigt. Für die Kräfte auf die Ionen im Kristall ergeben sich dann drei Anteile:

- 1.) Coulomb-Kräfte durch die geänderte Störladung
- 2.) Coulomb-Kräfte von den Feldern der induzierten Dipole
- 3.) Born-Mayer-Abstoßungen, letzere nur zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn.

Die Dipolfelder können durch die Dielektrizitätskonstante und die Lorentzkorrektur in der Form

$$E_{loc} = \frac{e}{r^2} \cdot \frac{(\epsilon + 2)}{3 \cdot \epsilon}$$

ersetzt werden, wenn die Ionen einen Abstand von mehreren Gitterkonstanten vom Zentralion haben. Für die Ionen bis

$[2, 1, 0]$ werden die Dipolfelder direkt aufsummiert. Die ganze Rechnung wird dadurch erschwert, daß die Symmetrie der Zentren nicht kubisch ist, und daß eine additive Überlagerung der kubischen Verzerrungen um das Mn^{++} -Ion und die Kationen-Lücke nur in erster Näherung zulässig ist.

Die Auslenkungen werden in einem rekursiven Verfahren bestimmt. In jedem "Durchlauf" werden zunächst die Kräfte auf die einzelnen Ionen bei verschiedenen Auslenkungen berechnet, und diejenigen Auslenkungen gespeichert, bei denen diese Kräfte sich näherungsweise aufheben. Die Reihenfolge der Ionen ist (bei Zentrum I mit Lücke am Gitterplatz $[1, 1, 0]$):

$$\begin{array}{lll} [0, 0, 0] , & [1, 0, 0] , & [-1, 0, 0] , \\ [0, 0, 1] , & [2, 1, 0] , & [1, 1, 1] , \quad \dots \end{array}$$

Dabei werden für die Auslenkungen und die elektronischen Dipole der anderen Ionen schon vorhandene Näherungswerte benutzt oder - beim ersten Durchlauf - Näherungen aus den ionischen und elektronischen Polarisierbarkeiten errechnet.

Das Rechenprogramm könnte auf weitere Ionen ausgedehnt werden. Es erscheint jedoch ausreichend, bei diesen bereits die einfache Näherung aus den Polarisierbarkeiten anzusetzen.

Eine kurze Beschreibung des Fortran-Programms folgt im Anhang.

Es sind zwei verschiedene Konstanten-Sätze für die Born-Mayer-Abstoßungsenergie benutzt worden:

- 1) aus der Arbeit von Bassani und Fumi, aus der auch der Wert für die ionische Polarisierbarkeit entnommen wurde (27).
- 2) aus der Tabelle $\bar{X}$ von Tosi (33).

Der Satz (2) wurde auch von Lincoln, Koliwad und Gbate (34) zur Berechnung der Kraftkonstanten höherer Ordnung angesetzt. Er unterscheidet sich von (1) hauptsächlich durch kleinere Ionenradien der Alkalimetalle.

In Tabelle { 8, 1 } sind die benutzten Daten aufgeführt.

Die Berücksichtigung der van der Waals-Wechselwirkung im Abstoßungspotential ist üblich (35) und wird durch die ähnlich starke Abhängigkeit vom Abstand der Ionen gerechtfertigt.

Für die elektronischen Polarisierbarkeiten werden die TKS-Werte (36) eingesetzt, anstatt der älteren Pauling-Werte.

Die ionische Polarisierbarkeit von $4,26 \text{ \AA}^3$ ist den Born-Mayer-Konstanten von Bassani und Fumi angepaßt. Aus Tosi's Konstanten ergäbe sich $2,8 \text{ \AA}^3$. Andererseits erhält man den Wert $8,9 \text{ \AA}^3$, wenn man harmonische Federn zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn annimmt, die Federkonstanten aus den elastischen Konstanten bestimmt (siehe z. B. K. S. Song (37)), und eine Verschiebung der beiden Teilgitter gemeinsam berechnet. Aus diesem Grund wird für alle Rechnungen der Wert von $4,26 \text{ \AA}^3$ beibehalten.

Aus der Clausius-Mosotti -Beziehung

$$[8, 2] \quad (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) = 4 \pi \alpha / V$$

ergibt sich für die ionische Polarisierbarkeit ein viel kleinerer Wert ($\approx 2 \text{ \AA}^3$). Diese Diskrepanz wird in Schalenmodell-Berechnungen auf eine Erzeugung elektronischer Dipole durch elastische Wechselwirkung der Schalen zurückgeführt (38, 39, 40). Dadurch ist der Begriff der Ionenauslenkung nicht mehr eindeutig. Er kann Schwerpunkt- oder SchalenAuslenkung bezeichnen. Hier ist stets die Auslenkung der Elektronenschalen gemeint.

Tabelle { 8, 1 }

Daten für NaCl

Born-Mayer-Ansatz

$$W = C_{12} \cdot b \cdot e^{+(r_+ + r_- - r)} \cdot s^{-1}$$

$$C_{12} = 1 + \frac{z_1}{n_1} + \frac{z_2}{n_2} \quad (41)$$

$$z_i = \text{Ladung des Ions}$$

$$n_i = \text{Elektronenzahl auf der äußersten Schale}$$

Werte nach Tosi:

$$b = 0,338 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (33)$$

$$r_+ = 1,17 \text{ \AA} \quad (K^+ : 1,463 \text{ \AA})$$

$$r_- = 1,585 \text{ \AA}$$

$$\varphi = 0,317 \text{ \AA} \quad (KCl : 0,337 \text{ \AA})$$

Werte nach Bassani und Fumi:

$$b = 0,229 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (27)$$

$$r_+ = 0,98 \text{ \AA} \quad (K^+ : 1,33 \text{ \AA})$$

$$r_- = 1,81 \text{ \AA}$$

$$\varphi = 0,345 \text{ \AA} \quad (KCl : 0,345 \text{ \AA})$$

Abstand Na - Cl :

$$a = 2,82 \text{ \AA} \quad (KCl : 3,147 \text{ \AA})$$

stat. DK:

$$\epsilon = 5,62 \quad (KCl : 4,68)$$

$$\text{Ionische Polarisierbarkeit: } \alpha_{\text{ion}} = 4,26 \text{ \AA}^3 \quad (KCl : 3,84 \text{ \AA}^3)$$

Elektronische Polarisierbarkeit:

$$\alpha_{Cl^-} = 2,97 \text{ \AA}^3 \quad (31)$$

$$\alpha_{Na^+} = 0,14 \text{ \AA}^3 \quad (K^+ : 1,33 \text{ \AA}^3)$$

9. Born-Mayer-Konstanten für Mn^{++} .

In der Literatur wurde kein Hinweis auf die Born-Mayer-Konstanten für einen (näherungsweise) oktaedrischen Komplex $\text{Mn}^{++} - \text{Cl}_6$ gefunden. Reitz und Gammel (29) und Bassani und Fumi (27) benutzen in ihren Berechnungen von Cd^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} -Dotierungen die gleichen Werte b und φ , wie sie im reinen NaCl angesetzt werden (s. Gl. [8, 1]). Der Vorfaktor C_{12} ist nach Pauling (41)

$$[9, 1] \quad C_{12} = 1 + \frac{z_1}{n_1} + \frac{z_2}{n_2}$$

z_1 und z_2 sind die Ladungen der beiden Ionen und n_1 , n_2 die Anzahl der Elektronen auf der vollen Schale.

Der Ionenradius beträgt nach Pauling (42) $0.8 \text{ \AA}$. Er wurde in den Berechnungen mit den Tosi-Werten um den gleichen Faktor vergrößert, um den der Na^+ -Ionenradius vergrößert ist.

Um die Annahme ungeänderter Abfallparameter φ zu überprüfen, wurde das Überlappintegral der Elektronendichten zwischen Mn^{++} und Cl^- für verschiedene Abstände berechnet. (Die Rechenprogramme wurden von Herrn Dr. Gliss zur Verfügung gestellt).

Die Begründung für dieses Vorgehen ist:

- 1) Nach Hafemeister und Flygare (43) ist das Quadrat des Überlappintegrals zwischen Alkali- und Halogenid-Wellenfunktion in guter Näherung der Born-Mayer-Wechselwirkung proportional. Sie erhalten für $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ einen Abfallparameter $\varphi = 0,3453$, d. h. genau den Bassani-Fumi-Wert.
- 2) In der Thomas-Fermi-Näherung ist der wichtigste Anteil der Abstoßungsenergie die Erhöhung der kinetischen Energie im Überlappbereich (siehe z. B. Gombas (45)). Diese Energie ist

$$[9, 2] \quad W = \int \left\{ (X_1 + X_2)^{5/3} - X_1^{5/3} - X_2^{5/3} \right\} dV,$$

wobei $X = \psi^* \psi$ die Elektronendichte ist. Da $5/3 \approx 2$ ist, ist es naheliegend, die Abhängigkeit des Integrals

$$[9, 3] \quad I_{1,2} = \int X_1 X_2 dV$$

vom Abstand der Ionen zu untersuchen.

Das Produkt $X_1 X_2 \Delta V$ ist die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Vorhandensein beider Elektronen im Volumenelement ΔV .

Zur numerischen Berechnung werden die Hartree-Fock-Funktionen von Clementi (44) benutzt. Folgende Integrale werden berechnet:

$$I_{\text{Mn}^{++} - \text{Cl}^-} \quad \text{für } p, d\text{-Funktionen des } \text{Mn}^{++} \text{ und} \\ s, p\text{-Funktionen des } \text{Cl}^-$$

$$I_{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-} \quad \text{für } s, p\text{-Funktionen von } \text{Na}^+ \text{ und } \text{Cl}^-.$$

Die Rechnung wird für fünf Abstände der Ionen (im Bereich von $2,4 \text{ \AA}$ bis $2,96 \text{ \AA}$) durchgeführt; die Integrale ändern sich dabei um den Faktor 5. Wie Abb. (12) zeigt, können die Ergebnisse gut mit einer Exponentialfunktion interpoliert werden: Bei einer Anpassung an die äußeren beiden Punkte weicht kein Wert stärker als 0.8 % ab.

Der Abfallparameter $\wp$ ist nach dieser Rechnung

$$\begin{aligned} \text{für } \text{Na}^+ - \text{Cl}^- \quad \wp &= 0,3385 \text{ \AA} \\ \text{für } \text{Mn}^{++} - \text{Cl}^- \quad \wp &= 0,338 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis rechtfertigt den Ansatz ungeänderter $\wp$ für die Born-Mayer-Wechselwirkung zwischen Cl^- und Mn^{++} .

In Tabelle {9, 1} sind die Born-Mayer-Konstanten für Mn^{++} mit aufgeführt.

Tabelle {9, 1}

Daten für Mn^{++} in NaCl

$$C_{++-} = 1,125$$

Rechnung nach Tosi:

$$r_{++} = 0,8 \cdot \frac{1,17}{0,98} \text{ \AA} = 0,955 \text{ \AA}$$

$$\varphi = 0,317 \text{ \AA}$$

Rechnung nach Bassani-Fumi:

$$r_{++} = 0,8 \text{ \AA}$$

$$\varphi = 0,345 \text{ \AA}$$

Zu r_{++} :

Reitz und Gammel (29) und Bassani und Fumi legen ihren Berechnungen an Cd^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} die Goldschmidt-Radien zugrunde; diese liegen zwischen den von Pauling angegebenen "crystal radii" und den "univalent radii" (für Ca^{++} und Cd^{++} näher bei "cr. r.", für Sr^{++} bei "unv. r.", s. Pauling (42)). Pauling gibt für Mn^{++} den empirischen Wert $r_{++} \approx 0,8 \text{ \AA}$ ("cr. r.") an. Der entsprechende "unv. r." ist $\approx 0,95 \text{ \AA}$. Da der gleiche Wert bei der Umrechnung des Radius für die "Tosi"-Rechnung herauskommt, wird in den folgenden Berechnungen auf diese beiden Radien zurückgegriffen.

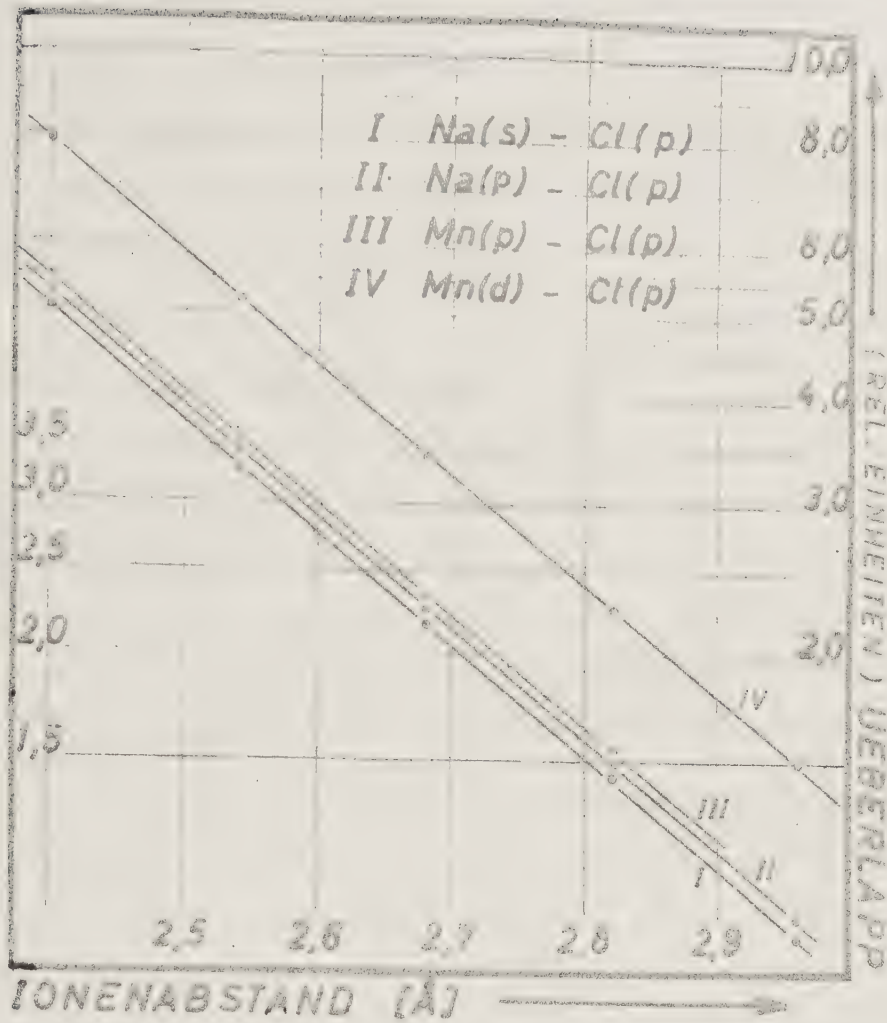


Abb. 12

Überlappintegrale zwischen den Elektronendichten in Abhängigkeit vom Ionenabstand.

10. Ergebnisse der Berechnungen.

In Tabelle {10,1} sind die für Zentrum I berechneten Auslenkungen der Liganden aufgeführt. Eine ausführlichere Tabelle ist im Anhang A2 angegeben.

Die Ergebnisse einer provisorischen Rechnung für Mn^{++} in KCl ("Tosi"-Daten) sind ebenfalls eingetragen. (Die Variationsschritte sind relativ grob gewählt, und es sind weniger Koordinaten variiert).

In Abb. (13) sind die Verschiebungen maßstäblich gezeichnet (Resultate aus "Tosi"-Rechnungen.)

Die Relaxationen der nächsten Nachbarn aus den Berechnungen mit den beiden verschiedenen Konstantensätzen unterscheiden sich um Faktoren der Größenordnung 1,5. In den Auslenkungen des Mn^{++} -Ions macht sich das unterschiedliche Verhältnis der Radien von Alkali-Ion und Halogen-Ion bemerkbar: Bei dem Ansatz nach Tosi bleibt das Zentral-Ion "eingeklemmt" auf seinem Gitterplatz.

Da für die Berechnung der Kristallfeldmechanismen die von der Lücke induzierten elektronischen Dipole $\vec{\mu}_{el}$ der Liganden benötigt werden, werden sie in Tabelle {10,2} als Länge $\vec{\mu}_{el} = -|e| \cdot \vec{\xi}$ aufgeführt. Sie sind in folgenden Näherungen berechnet:

A) Das lokale Feld ergibt sich als Summe der Felder des Zentralions und der induzierten Dipole. Da nach einem Satz der Potentialtheorie Ladungen auf einer Kugelschale um das Zentralion keinen Beitrag liefern, wenn der Kugelradius größer als der Abstand der Liganden ist, brauchen in erster Näherung nur die Dipole der anderen Liganden berücksichtigt zu werden. Diese Rechnung führt nach Mott und Littleton (25) auf die Gleichung

$$[10, 1] \quad \mu \approx \alpha \cdot \frac{e}{r_o^2} \cdot \frac{\mu}{r_o^3} \cdot 2,37$$

für einen oktaedrischen Komplex.

B) Eine andere Näherung ist die Lorentz-Korrektur, die für entfernte Ionen gelten sollte: Aus $E_{Loc} = E + \frac{4\pi}{3} \rho$ ergibt sich

$$E_{Loc} = \frac{e}{r^2} \cdot \frac{\xi+2}{3\xi}$$

$$[10.2] \quad \mu = \alpha \cdot \frac{e}{r_o^2} \cdot \frac{\xi+2}{3\xi}$$

Die Gleichungen ergeben für $r_o = 2,82$ und $\alpha = (4,26 + 2,97) \text{ \AA}^3$

$$[10.3] \quad A) \mu = 0,811 \cdot 10^{-20} \text{ [esu]}, \xi = 0,212 \text{ \AA}$$

$$B) \mu = 1,02 \cdot 10^{-20} \text{ [esu]}, \xi = 0,168 \text{ \AA}$$

$$\text{Mittelwert } \xi = 0,19 \text{ \AA}$$

Für die Liganden, die von der Lücke weiter entfernt sind, wird nur das Lorentzfeld angesetzt.

Die vom Zentralion induzierten elektronischen Polarisierungen sind näherungsweise kubisch. Wegen der verschiedenen Abstände der Liganden vom Zentralion gibt es in zweiter Ordnung geringe Differenzen. Setzt man sie als zusätzliche Ionenverschiebungen ein, so sind sie einer Vergrößerung der radialen Auslenkungen um den Faktor 1,16 äquivalent.

Tabelle {10.1}

Auslenkung der Liganden bei Zentrum I [Å]

Symmetrien: $z \rightarrow -z; \begin{cases} x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \end{cases}$

	Auslenkung NaCl (Born-Mayer-Konstanten nach Tosi)			Auslenkung NaCl (Born-Mayer-Konstanten nach Bassani-Fumi)			Auslenkung KCl (Born-Mayer-Konstanten nach Tosi)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
[0,0,0]	0	0	0	0,09	0,09	0	0,14	0,14	0
[0,0,1]	-0,52	-0,09	0	-0,36	-0,04	0	-0,42	0,05	0
[1,0,0]	0,36	-0,056	0	0,214	0,02	0	0,45	-0,102	0
[0,1,1]	-0,01	-0,01	-0,2626	-0,009	-0,009	-0,237	-0,025	-0,025	-0,653

Mit x, y, z sind hier die Koordinaten des Kristalls gemeint:

$$x \approx [1,0,0], \quad y \approx [0,1,0], \quad z \approx [0,0,1]$$

Tabelle {10, 2}

Elektronische Polarisierung der Mn^{++} -Liganden
durch die Lücke (Zentrum I in NaCl)

Ion	Dipolmoment/e in Å	Komponenten in Richtung der Kristallachsen		
		x	y	z
[1, 0, 0]	0,19	0	-0,19	0
[-1, 0, 0]	0,034	-0,030	-0,015	0
[0, 0, 1]	0,056	+0,032	-0,032	-0,032

Auf die gleiche Weise werden Auslenkungen für Mn^{++} in KCl berechnet. Die Ergebnisse in Tabelle {10, 1} sind allerdings nur provisorisch, da nicht genügend viele Koordinaten variiert sind. Hier zeigt sich der Einfluß des vergrößerten Alkali-Ions. Die negativen Ionen um die Lücke relaxieren sogar schwach in die Lücke hinein.

11. Diskussion der Ergebnisse

11.1 Relaxation der Mn^{++} -Umgebung

Vergleicht man die im vorigen Kapitel berechneten Auslenkungen mit den Ergebnissen, die Bassani und Fumi (27) für die Gitterverzerrungen bei Erdalkali-Ionen in Alkalihalogeniden erhielten, so erhält man für die radialen Auslenkungen um das Mn^{++} -Ion die gleiche Größenordnung. Für die Relaxationen des Cl^- -Oktaeders um die Alkali-Lücke ergeben sich in dieser Arbeit jedoch sehr viel kleinere Werte. Das hat vermutlich folgenden Grund:

Bassani und Fumi (27) berechneten die Verzerrungen der nächsten und übernächsten Nachbarionen getrennt, einmal für das zweiwertige Metall-Ion und einmal für die Lücke. Sie überlagern anschließend die Auslenkungen der Ionen linear. Dadurch vernachlässigen sie bereits die Coulomb-Kraft der Lücke auf das $[-1, 0, 0]$ -Ion (s. Abb. (13)), ebenso auch die des Metall $^{++}$ -Ions auf das Ion $[2, 1, 0]$.

Die Auslenkungen der Ionen $[1, 0, 0]$ und $[0, 1, 0]$ dürfen ohnehin nicht linear überlagert werden, da die Abstoßung zwischen den Halogen-Ionen vergrößert ist.

Bemerkenswert ist noch, daß die Metallionen im Abstand $\langle 1, 1, 0 \rangle$ vom Mn^{++} -Zentralion gegen die elektrostatischen Kräfte auf das Zentralion hin relaxieren.

Bei der (provisorischen) Berechnung des Mn^{++} in KCl gilt dies sogar noch für die $\langle 2, 0, 0 \rangle$ -Kationen.

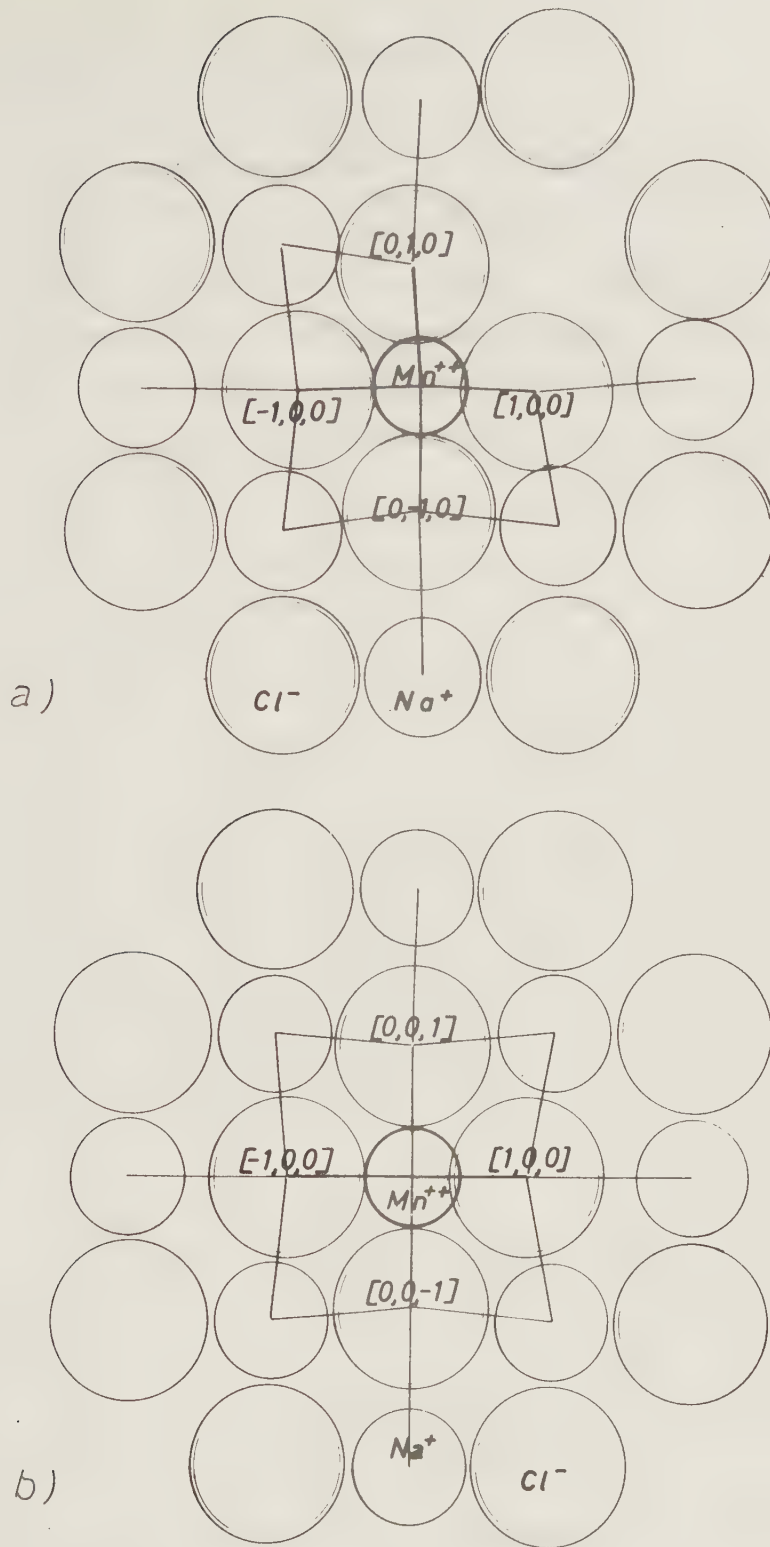


Abb. 13, a, b:

Verzerrungen des Kristallgitters in der Umgebung des Zentrums I

Die Abbildungen sind maßstäblich - entsprechend den Berechnungen mit den von Tosi (33) angegebenen Kraftkonstanten - gezeichnet.

11.2 Diskussion der Mechanismen

Aus den Rechenergebnissen lassen sich bereits Folgerungen für die im Abschnitt (5) definierte Funktion $f(R)$ ziehen:

I) Falls die $\hat{D}$ -Aufspaltungen im wesentlichen von Kristallfeld-Mechanismen verursacht werden, sind zusätzlich zu den Verschiebungen alle elektronischen Dipole in der Umgebung des Mn^{++} -Ions zu berücksichtigen, die von der Lücke verursacht werden; ebenso in zweiter Näherung die vom Zentral-Ion verursachten elektronischen Dipole (s. vorhergehender Abschnitt). Außerdem wird

$$|f(R)| \sim 1/R^n \quad \text{mit } n = 3 \dots 5 \text{ angesetzt.}$$

II) Falls die kovalente Bindung die wesentliche Ursache sein sollte, werden nur ionische Auslenkungen berücksichtigt. (Genauer: Die Auslenkungen der äußeren Elektronenschalen). Außerdem wird angenommen, daß $f(R)$ stärker abfällt.

Nach Abschnitt (5) läßt sich das Verhältnis D/E bereits berechnen, wenn die Auslenkungen bekannt sind, und die Funktion $f(R)$ bis auf einen konstanten Faktor K feststeht.

$$[11, 1] \quad \frac{1}{K} \cdot D = \sum_i \left\{ \frac{z_i^2}{R^{(i)2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{x_i^2}{R^{(i)2}} + \frac{y_i^2}{R^{(i)2}} \right) \right\} \cdot f(R^{(i)})$$

$$\frac{1}{K} \cdot E = - \sum_i \frac{x_i y_i}{R^{(i)2}} \cdot f(R^{(i)})$$

In Tabelle {11, 1} sind die Ergebnisse für verschiedene Funktionen $f(R)$ angegeben:

a) Zwei Ansätze für Kristallfeld-Mechanismen mit

$$f^i(R^{(i)}) = \left(\frac{1}{R^{(i)}} \right)^n \cdot \frac{q_i}{|e|}, \quad n = 3 \text{ und } 5$$

b) Zwei Ansätze für kovalente Bindung mit

$$f(R) = \frac{1}{R^n}, \quad n = 7 \text{ und } 9$$

c) Für kovalente Bindung je einen Ansatz in der Form der Born-Mayer-Wechselwirkung.

Die Berechnungen sind wie die Gitterrechnungen getrennt aufgeführt für den "Bassani-Fumi"- und den "Tosi"-Ansatz.

Auf eine Fehlerangabe wurde verzichtet, da die Zuverlässigkeit der Aussagen auf einen Vergleich der Ergebnisse für beide Ansätze hinausläuft.

Aus den experimentellen Werten (17)

$$\begin{array}{ll} [11,2] & D = -135 \text{ Gauss und} \\ & E = + 40,7 \text{ Gauss} \end{array}$$

werden die Kopplungskonstanten K bestimmt.

Tabelle {11.1}

$$f(R^{(L)})$$

	D/K	E/K	D/E	K _D	K _E	Berechnung nach
Kristallfeldmechanismen						
$\frac{K}{(R^{(L)})^3} \cdot \frac{q_i}{ e }$	-4,14 · 10 ⁻² -2,03 · 10 ⁻² A ⁻³	1,025 · 10 ⁻² 0,803 · 10 ⁻² A ⁻³	-1,03 -2,53	3,26 · 10 ³ 6,64 · 10 ³ G · A ³	3,96 · 10 ³ 5,06 · 10 ³ G · A ³	(T) (BF)
$\frac{K}{(R^{(L)})^5} \cdot \frac{q_i}{ e }$	-10,13 · 10 ⁻³ -4,50 · 10 ⁻³ A ⁻⁵	2,56 · 10 ⁻³ 2,20 · 10 ⁻³ A ⁻⁵	-3,96 -2,04	1,33 · 10 ⁴ 3,00 · 10 ⁴ G · A ⁵	1,57 · 10 ⁴ 1,84 · 10 ⁴ G · A ⁵	(T) (BF)
kovalente Bindung	-19,6 · 10 ⁻⁴ -7,63 · 10 ⁻⁴ A ⁻⁷	1,43 · 10 ⁻⁴ 1,74 · 10 ⁻⁴ A ⁻⁷	-13,7 -4,38	6,89 · 10 ⁴ 1,77 · 10 ⁵ G · A ⁷	2,84 · 10 ⁵ 2,33 · 10 ⁵ G · A ⁷	(T) (BF)
$\frac{K}{(R^{(L)})^9}$	-42,6 · 10 ⁻⁵ -16,9 · 10 ⁻⁵ A ⁻⁹	2,89 · 10 ⁻⁵ 3,42 · 10 ⁻⁵ A ⁻⁹	-14,74 -4,94	3,17 · 10 ⁵ 7,99 · 10 ⁵ G · A ⁹	1,405 · 10 ⁶ 1,188 · 10 ⁶ G · A ⁹	(T) (BF)
$\exp(-R^{(L)}/0,317 \text{ \AA})$	-50,8 · 10 ⁻⁵ -32,72 · 10 ⁻⁵	3,55 · 10 ⁻⁵ 7,82 · 10 ⁻⁵	-14,1 -4,18	2,69 · 10 ⁵ 4,13 · 10 ⁵ G	1,145 · 10 ⁶ 5,2 · 10 ⁵ G	(T) (BF)

Nach Watkins (17) ist $D/E = -3,32$.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Kristallfeld-Mechanismen im Durchschnitt das Verhältnis D/E besser erfüllen, als die kovalente Bindung. Vergleicht man allerdings die Berechnungen, die mit den beiden Abstosungs-Konstanten durchgeführt sind, auf ihre Übereinstimmung, so zeigt sich, daß daraus keine zuverlässigen Schlüsse gezogen werden können.

Der wesentliche Grund für die starken Abweichungen ist, daß nicht die Auslenkungen der Ionen, sondern kleine Auslenkungs-Differenzen für die Berechnung des $(-D/K)$ -Wertes benötigt werden. Der (E/K) -Wert hängt direkt von Auslenkungen der $[1, 0, 0]$ - und $[0, 1, 0]$ -Ionen radial zur Lücke ab. Aber gerade diese Auslenkungen sind besonders empfindlich auf die Wahl der Born-Mayer-Konstanten.

Ein Vergleich der (E/K) -Werte für beide Ansätze zeigt, daß sie immerhin durchweg nicht stärker als 25 % abweichen. (Die Exponential-Ansätze dürfen hier nicht verglichen werden, da die Exponenten verschieden sind). Daher werden die Vorfaktoren K für den Druckeffekt aus diesen Werten errechnet.

11.3 Vergleich mit dem relativistischen Mechanismus.

In der Arbeit von Dreybrodt und Silber (19) ist für den "relativistischen" Prozeß der Vorfaktor angegeben, wie er aus der Arbeit von A. v. Heuvelen (12) errechnet wurde. Er ist - umgerechnet auf die hier verwendeten Einheiten - :

$$[11, 3] \quad K = 3,075 \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \cdot (0,529)^3 \left[\text{cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^3 \right] \cdot \frac{1}{0,934} \cdot 10^4 \left[\frac{\text{Gauss}}{\text{cm}^{-1}} \right] \\ = 7,72 \cdot 10^3 \left[\text{Gauss} \cdot \text{\AA}^3 \right]$$

Der Vergleich mit den Vorfaktoren bei dem Kristallfeldansatz $n = 3$ ergibt dieselbe Größenordnung.

12. Druckeffekt bei kubischer Koordination und ungeänderten Kraftkonstanten.

12.1 Vorbemerkungen

In diesem Abschnitt wird der Druckeffekt für Kristallfeldmechanismen berechnet unter der Annahme, daß die Koordination der Mn^{++} -Liganden in guter Näherung kubisch ist.

In diesem Fall haben die Kopplungstensoren zwischen den Verzerrungen und dem D-Tensor bzw. zwischen den Spannungen und dem D-Tensor nur 3 unabhängige Konstanten: $\Gamma_{1,1}$; $\Gamma_{1,2}$; $\Gamma_{4,4}$.

Die gleiche Form hat der Kopplungstensor $S_{i,k}$ ($i = 1 \dots 6$, $k = 1 \dots 6$) zwischen Spannung und Verzerrung (s. z. B. Kittel (23)).

Weiterhin wird angenommen, daß die $S_{i,k}$ in der Umgebung des Mn^{++} -Ions noch ungeändert sind. Diese Näherung ist bei NaCl-Kristallen für die nächsten Cl^- -Nachbarn sicher nicht gerechtfertigt.

Der Zweck dieser Rechnung ist es jedoch nur, den Beitrag der einzelnen Ionenschalen zum Druckeffekt abzuschätzen. Es wird sich dabei zeigen, daß gerade bei dem "langreichweitigen" relativistischen Prozeß (wie auch beim Pryce-Mechanismus) in guter Näherung ein Druckeffekt nur von der Verschiebung der nächsten Nachbarn kommen kann. Dieses Ergebnis rechtfertigt dann eine sehr vereinfachte Berechnung des Druckeffektes bei einem realistischen Verzerrungsmodell.

12.2 Zurückführung auf Gittersummen.

In diesem Abschnitt sind die x_i Kristallkoordinaten, d. h. $x_1 \approx x \approx [1, 0, 0]$; $x_2 \approx y \approx [0, 1, 0]$; $x_3 \approx z \approx [0, 0, 1]$
Gemäß Abschnitt (5) wird angesetzt

$$[12, 1] \quad D_{ij} = \sum_L \frac{(L)}{x_i} \cdot \frac{(L)}{x_j} \cdot \left(1/R^{(L)} \right)^2 \cdot \int L(R^{(L)})$$

$$\text{mit } \int L(R^{(L)}) = \frac{K}{R^{(L)h}} \cdot \frac{q_{1L}}{|e|}$$

Dieser Ansatz ist mit $n = 7 \dots 10$ auch für die kovalente Bindung brauchbar (anstelle eines Exponentialgesetzes), wenn die Summation nur über die erste Ionenschale (= Liganden) ausgeführt wird.

Demnach läuft die Berechnung des Kopplungstensors auf eine Berechnung der Differenzen

$$\Delta \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) \quad \text{und} \quad \Delta \left(\frac{x y}{R^{\nu}} \right) \quad \nu = n + 2$$

zwischen verspanntem und unverspanntem Kristall hinaus.

Der Verzerrungszustand des Kristalls wird beschrieben durch den Tensor ϵ_{ij} , $ij = 1 \dots 6$, der sich von dem sonst üblichen Tensor e_{ij} dadurch unterscheidet, daß die Nichtdiagonalelemente halbiert sind.

Der Ort $[x, y, z]$ eines Ions im unverzerrten Kristall wird im verzerrten Zustand zu $[x, y, z] + \Delta[x, y, z]$ mit

$$[12, 2] \quad \Delta[x, y, z] = \left[\epsilon_{ij} \right] \cdot [x, y, z]$$

Dann ist

$$[12, 3] \quad \begin{aligned} \Delta \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) \Delta x + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) \Delta y + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) \Delta z \\ &= \frac{2x}{R^{\nu}} \cdot \Delta x - \nu \cdot \frac{x^2}{R^{\nu+2}} (x \Delta x + y \Delta y + z \Delta z) \end{aligned}$$

Nach Einsetzen von Gleichung $[12, 2]$ und Summation über eine kubische Schale wird

$$[12, 4]$$

$$\sum_{\text{Schale}} \Delta \left(\frac{x^2}{R^{\nu}} \right) = \sum_{\text{Schale}} \left\{ \frac{2x^2}{R^{\nu}} \cdot \epsilon_{xx} - \nu \cdot \frac{x^2}{R^{\nu+2}} (x^2 \epsilon_{xx} + y^2 \epsilon_{yy} + z^2 \epsilon_{zz}) \right\}$$

In analoger Weise erhält man:

$$[12, 5] \sum_{\text{Schale}} \Delta \left(\frac{xv}{R^v} \right) = \sum_{\text{Schale}} \left\{ \frac{1}{R^v} \cdot E_{xv} \cdot \left[(x^2 + v^2) - 2v \cdot \frac{x^2 v^2}{R^2} \right] \right\}$$

Damit führt die Rechnung auf Gittersummen vom Typ

$$\alpha = \sum_i \frac{l_i^4}{R_i^{v+2}} \cdot \frac{q_i}{|e|}$$

$$[12, 6] \quad \beta = \sum_i \frac{l_i^2 m_i^2}{R_i^{v+2}} \cdot \frac{q_i}{|e|}$$

$$\gamma = \sum_i \frac{l_i^2}{R_i^v} \cdot \frac{q_i}{|e|} = \frac{1}{3} \sum \frac{1}{R_i^{v-2}} \cdot \frac{q_i}{|e|}$$

Hierbei sind l, m, n die Indices der Ionen, und $R = (l^2 + m^2 + n^2)^{1/2}$.

q_i ist negativ, wenn $(l^2 + m^2 + n^2)$ ungerade ist, sonst positiv.

Wegen $\beta = 1/2 (\gamma - \alpha)$ bleiben zwei Summen zu berechnen. Die Ausdrücke

$[12, 4]$ und $[12, 5]$ gelten bereits für jede kubische Schale allein.

Für $v = 5$ wurden die Gittersummen auf der EDV-Anlage Univac 1108 berechnet; für $v = 7$ und 9 auf einem elektronischen Tischrechner.

Die Ergebnisse sind:

Tabelle {12, 1}		
	α	γ
$n = 3 \quad (v = 5)$	- 1,4409	-1,0795
$n = 5 \quad (v = 7)$	- 1,6937	-1,4595
$n = 7 \quad (v = 9)$	-1,842	-1,703

Für die erste Schale allein ist

$$[12, 7] \quad \alpha = \gamma = -2 \quad \text{für alle } v$$

Für die weitere Diskussion ist noch der (idealisierte) Fall einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung wesentlich. Durch Integration über eine Kugelschale erhält man zwischen α und γ die Beziehung

$$[12, 8] \quad \frac{\alpha}{\gamma} = \frac{5}{3}$$

In der folgenden Tabelle sind die Gittersummen ohne nächste Nachbarn angegeben; dazu das Verhältnis $\frac{5\alpha}{3\gamma}$:

	Tabelle {12, 2}		
	α	γ	$5\alpha/3\gamma$
$\nu = 5$	+ 0,557	+ 0,921	1,005
$\nu = 7$	+ 0,3063	+ 0,5405	0,944
$\nu = 9$	+ 0,158	+ 0,297	0,887

Der Kopplungstensor $\Gamma_{i,k}$ zwischen Verzerrung und D-Tensor ergibt sich über die Beziehungen

$$e_i = s_{i,k} P_k$$

und

$$\epsilon_i = e_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$\epsilon_i = e_i/2 \quad (i = 4, 5, 6)$$

(Wie in Abschnitt 9 sind hier die Doppelindices ersetzt in der Form:

$$e_1 \sim e_{xx}, \dots e_3 \sim e_{yz}, \dots e_6 \sim e_{xy}).$$

Im Kristallachsensystem $(1, 0, 0) \equiv x$, $(0, 1, 0) \equiv y$, $(0, 0, 1) \equiv z$ hat $\Gamma_{i,k}$ die Form:

$$[12, 9] \quad \left(\begin{array}{ccc|ccc} \Gamma_{1,1} & \Gamma_{1,2} & \Gamma_{1,2} & & & \\ \Gamma_{1,2} & \Gamma_{1,1} & \Gamma_{1,2} & & & \\ \Gamma_{1,2} & \Gamma_{1,2} & \Gamma_{1,1} & & & \\ \hline & & & 0 & & \\ & & & & \Gamma_{4,4} & 0 \\ & & & & 0 & \Gamma_{4,4} \\ & & & & & 0 & \Gamma_{4,4} \end{array} \right)$$

Dabei ist

[12, 10]

$$\Gamma_{11} = K \cdot \{ S_{11}(2r - r \cdot \alpha) + S_{12} \cdot r \cdot (\alpha - \gamma) \} \cdot \frac{1}{a^{r-2}}$$

[12, 11]

$$\Gamma_{12} = K \cdot \left\{ S_{11} \cdot \frac{r}{2} (\alpha - \gamma) - S_{12} \cdot \left[\frac{\gamma}{2} (4 - r) - \frac{\alpha}{2} \cdot r \right] \right\} \cdot \frac{1}{a^{r-2}}$$

[12, 12]

$$\Gamma_{44} = K \cdot \frac{S_{44}}{2} \cdot \{ \alpha \cdot r - \gamma (r - 2) \} \cdot \frac{1}{a^{r-2}}$$

Auch diese Ausdrücke gelten bereits für die Anteile jeder einzelnen kubischen Ionenschale.

2.3 Abschätzung des "Restkristall"-Einflusses:

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wieviel die Ionen außerhalb der ersten Schale zum Druckeffekt beitragen. Diese Abschätzung gibt einen Anhaltspunkt darüber, ob bei der Berechnung des Druckeffektes außer den Liganden und der Lücke weitere Ionenschalen zu berücksichtigen sind.

Es genügt dazu nicht, die Verhältnisse der entsprechenden Gittersummen aus den Tabellen {12, 1} und {12, 2} zu berechnen. Da die Spur des D-Tensors nicht meßbar ist, gibt es nur die beiden Meßgrößen ($\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2}$) und $\Gamma_{4,4}$:

Tabelle {12.3}

	$(\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2})$	$\Gamma_{4,4}$
$\nu = 5$	$\frac{1}{2} (S_{1,1} - S_{1,2}) \cdot (9\gamma - 15\alpha)$	$\frac{1}{2} \cdot S_{4,4} (5\alpha - 3\gamma)$
$\nu = 7$	$\frac{1}{2} (S_{1,1} - S_{1,2}) \cdot (11\gamma - 21\alpha)$	$\frac{1}{2} \cdot S_{4,4} (7\alpha - 5\gamma)$
$\nu = 9$	$\frac{1}{2} (S_{1,1} - S_{1,2}) \cdot (13\gamma - 27\alpha)$	$\frac{1}{2} \cdot S_{4,4} (9\alpha - 7\gamma)$

Die Kombinationen der Gittersummen - getrennt nach dem Anteil der nächsten Nachbarn und des Restkristalles - sind:

Tabelle {12.4}

		n.n.	Rest-		n.n.	Rest-	Lückenanteil
			kristall			kristall	$(1/2)^{2-1} \cdot (1 - \gamma/2)$
$\nu = 5$	$(9\gamma - 15\alpha) =$	+12	-0,015	$(5\alpha - 3\gamma) =$	-4	-0,015	-0,530
$\nu = 7$	$(11\gamma - 21\alpha) =$	+20	-0,468	$(7\alpha - 5\gamma) =$	-4	-0,557	-0,440
$\nu = 9$	$(13\gamma - 27\alpha) =$	+28	-0,41	$(9\alpha - 7\gamma) =$	-4	-0,652	-0,308

(Die Bedeutung des "Lückenanteils" ist in Absatz 4 erläutert.)

Daraus ergibt sich:

- I) Im Falle $\nu = 5$ liefert der Restkristall praktisch keinen Beitrag. Dies ist eine Folge des Verhältnisses $\gamma/\alpha = 5/3$ für sphärische Schalen.
- II) Für $(\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2})$ sind auch in den beiden anderen Fällen die relative Beiträge gering.
- III) In der -meßtechnisch schlechter erfaßbaren - $\Gamma_{4,4}$ -Komponenten ist bei $\nu = 7$ und $\nu = 9$ der Beitrag des "Restkristalles" relativ groß. Falls die reale Verschiebung der nächsten Mn^{++} -Nachbarn wesentlich geringer wäre als im normalen NaCl-Gitter, müßte er berücksichtigt werden.

12.4 Beiträge der Lücke:

Wenn die Lücke bei Zentrum I als zusätzliche negative Punktladung am Ort (1, 1, 0) im Kristall-Koordinatensystem angesehen wird, ist ihr Beitrag zu den Kristallfeldprozessen in dieser Näherung:

$$[12.12] \quad \Delta\left(\frac{x^2}{R^v}\right) = \frac{1}{R^{v-2}} \cdot \left\{ \epsilon_{xx} \left(1 - \frac{v}{4}\right) + \epsilon_{xy} \left(1 - \frac{v}{2}\right) - \epsilon_{yy} \cdot \frac{v}{4} \right\}$$

und analog $\Delta\left(\frac{y^2}{R^v}\right)$

$$[12.13] \quad \Delta\left(\frac{xy}{R^v}\right) = \frac{1}{2 \cdot R^{v-2}} \cdot \left\{ \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + 2\epsilon_{xy} \right\} \cdot \left(1 - \frac{v}{2}\right)$$

Wie in Kapitel 4 erläutert, wird der Kopplungstensor durch die Lücke sehr viel komplizierter. Die wichtigsten Beiträge der Lücke sind im Folgenden aufgeführt. Dabei bedeutet der erste Index die Druckkomponente, der zweite die des D-Tensors:

$$\Gamma_{1,1} = \Gamma_{2,2} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2-1} \cdot \left\{ S_{1,1} \left(1 - \frac{v}{4}\right) - S_{1,2} \cdot \frac{v}{4} \right\} \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{1,2} = \Gamma_{2,1} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2-1} \cdot \left\{ S_{1,2} \left(1 - \frac{v}{4}\right) - S_{1,1} \cdot \frac{v}{4} \right\} \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{1,3} = \Gamma_{2,3} = \Gamma_{3,3} = 0$$

$$[12.14] \quad \Gamma_{3,1} = \Gamma_{3,2} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2-1} \cdot S_{1,2} \cdot \left\{ 1 - \frac{v}{2} \right\} \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{1,4} = \Gamma_{2,4} = \Gamma_{3,4} = \Gamma_{1,5} = \Gamma_{2,5} = \Gamma_{3,5} = 0$$

$$\Gamma_{1,6} = \Gamma_{2,6} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2} \cdot \{ S_{1,1} + S_{1,2} \} \cdot \left\{ 1 - \frac{v}{2} \right\} \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{3,6} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2-1} \cdot S_{1,2} \cdot \left(1 - \frac{v}{2}\right) \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{6,1} = \Gamma_{6,2} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2} \cdot S_{4,4} \cdot \left(1 - \frac{v}{2}\right) \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

$$\Gamma_{6,6} = K_v \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2} \cdot S_{4,4} \cdot \left(1 - \frac{v}{2}\right) \cdot \frac{1}{Q^{v-2}}$$

Um einen Vergleich der Größenordnungen zu ermöglichen, sind die Werte für $(\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}-1} \cdot (1 - \frac{1}{2})$ in Tabelle {12, 4} mit-eingetragen.

12.5 Berücksichtigung geänderter Kraftkonstanten

Die explizite Berechnung der Ionenauslenkungen zeigt, daß das Modell ungeänderter Kraftkonstanten für die Liganden nicht einmal näherungsweise gilt. Das liegt daran, daß nicht nur der Liganden-Cluster nach dem Mn^{++} -Ion zu relaxiert, sondern auch die Kraftkonstanten zu den äußeren Ionen stark geändert sind. Daneben steht der Einfluß der Lücke.

Die Abänderung von Kraftkonstanten in der Umgebung des Zentrums bewirkt auch eine geänderte Verschiebung der weiter außen liegenden Ionen. Benutzt man zur Berechnung die im Anhang A 3 erläuterte Green'sche Tensorfunktion, so läßt sich das Problem auf ein lineares Gleichungssystem zurückführen und im Prinzip exakt lösen.

Die Ergebnisse der Abschnitte .3 und .4 zeigen, daß die Beiträge des "Restkristalles" und der Lücke klein sind. Man kann sie ganz vernachlässigen oder braucht sie höchstens in der Gittersummen-Näherung zu berechnen.

Diese Überlegungen sind Grundlage der Berechnungen im Abschnitt 13

13. Berechnung des Druckeffektes bei Berücksichtigung geänderter Kraftkonstanten.

13.1 Vorbemerkung:

Im Abschnitt (12) ist gezeigt worden, daß für die Berechnung des Druckeffektes selbst bei "langreichweitigen" Mechanismen immer nur die nächsten Nachbarn wesentliche Beiträge bringen, und daß für alle weiteren Ionen - falls sie überhaupt nennenswerte Beiträge liefern - die Gittersummen-Näherung ausreichen sollte.

Andererseits ist bereits die Berechnung der Ligandenverschiebung ein sehr komplexes Problem: Nicht nur die Kraftkonstanten zum Mn^{++} -Zentralion sind geändert, sondern - wegen der ionischen Polarisation - auch die zu den anderen nächsten und übernächsten Nachbarn.

Da die Abänderung von Kraftkonstanten auch die Druckverschiebung weiter entfernter Ionen beeinflusst, diese aber wiederum zu geänderten Kräften auf die Liganden führt, wird der Rechenaufwand sehr hoch. Im Anhang (A3) wird erläutert, wie das Problem mit der Green'schen Tensorfunktion (46) angegangen werden kann. Aber auch dann ist wegen der geringen Symmetrie des Zentrums die Rechnung noch aufwendig.

13.2 Rechenverfahren:

Hier wird eine Näherung benutzt, die - bei Berücksichtigung der Unsicherheiten in den Verzerrungen - für die Berechnung des Druckeffektes ausreichend sein sollte: (s. auch Abb. 13 zur Erläuterung).

- 1) Die Druck-Verschiebungen außerhalb der Mn^{++} -Liganden werden als ungeändert betrachtet.
- 2) Die Kraftkonstanten-Tensoren $\left[K_{ij}^{(L,N)} \right]$ der Liganden (L) zu ihren 18 nächsten und übernächsten Nachbarn (N) werden neu berechnet. Da die Verzerrungen aus der kubischen Symmetrie stark sind, müssen für die sechs nächsten Nachbarn jedes Liganden auch die elektrostatischen Kraftkonstanten berechnet werden. Dazu kommen die Beiträge der Lücke und des Zentralions.

- 3) Für jeden Liganden wird ein Kraftkonstanten-Tensor

$$[13, 1] \quad \left[K_{ij}^{(L)} \right] = \sum \left[K_{ij}^{(L,N)} \right] \quad \text{berechnet.}$$

Dieser Tensor gibt an, welche Kräfte $\vec{F}$ bei der Auslenkung des Liganden auftreten. Für die weiteren Berechnungen wird der inverse Tensor $\left[\xi_{ij}^{(L)} \right]$ benötigt:

$$[13, 2] \quad F_i = \sum_j K_{ij}^{(L)} \xi_j^{(L)} \quad \text{und} \quad \left[\xi_{ij}^{(L)} \right] = \left[K_{ij}^{(L)} \right]^{-1}$$

- 4) Die Kräfte $\vec{F}^{(L,N)}$, die durch eine Verzerrung $\epsilon_{\mu\nu}$ auf den Liganden (L) ausgeübt werden, ergeben sich als Produkte der Kraftkonstanten $\left[K_{ij}^{(L,N)} \right]$ mit den Verschiebungen $\vec{\xi}^{(N)}$ der Ionen (N). Die Ligandenverschiebung ist dann:

$$[13, 3] \quad \xi_i^{(L)} = \sum_j s_{ij}^{(L)} \cdot \left\{ \sum_l K_{je}^{(L,N)} \cdot \xi_l^{(N)} \right\}$$

und nach Näherung (1) ist

$$[13, 4] \quad \xi_l^{(N)} = \sum_m \epsilon_{lm} \chi_m^{(N)}$$

wobei $X_m^{(N)}$ der Ort des Ions in unverzerrtem Gitter ist. Ist das Ion (N) ein Ligand, so wird die berechnete Verschiebung dieses Liganden eingesetzt. Für Verzerrungen ϵ_{xy} führt dieses Verfahren auf eine rekursive Näherung für die $\xi_l^{(L)}$.

- 5) Für die verschiedenen Druckkomponenten P_{ke} werden über die elastischen Konstanten des NaCl die ϵ_{ij} ausgerechnet. Wie in Abschnitt (12) unterscheiden sich die ϵ_{ij} von den e_{ij} durch

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= e_{ij} & \text{für } i &= j \\ \epsilon_{ij} &= e_{ij}/2 & \text{für } i &\neq j \end{aligned}$$

- 6) Für den Beitrag der einzelnen Liganden zum D-Tensor werden folgende Näherungen benutzt:

Es wird ein mittlerer Abstand R der Liganden angesetzt. Die Ausdrücke $\frac{x^2}{R^2} \cdot f(R)$ und $\frac{xy}{R^2} \cdot f(R)$ werden nach den Koordinaten differenziert. Wenn sich die Liganden näherungsweise in oktaedrischer Koordination befinden, treten nur die Ausdrücke

$$[13, 5] \quad \frac{1}{R} \cdot f(R) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial R} f(R)$$

auf. Die Berechnung ist auch in einer zweiten Näherung durchgeführt worden, bei der die Verzerrungen der Ionen aus der oktaedrischen Umgebung in Dipol-Näherung mitgenommen werden. Die Ergebnisse werden davon nicht stark beeinflusst. (Weniger als 5 %). Daher wird bei den Kristallfeldprozessen die druck-induzierte Verschiebung der elektronischen Dipole vernachlässigt.

(Die grösste Näherung besteht darin, daß die verschiedenen Ionen-Abstände durch einen mittleren Abstand R ersetzt werden).

Bei dem Vergleich mit den Druckmessungen treten nicht alle Verzerrungskomponenten ϵ_{ij} auf. Der Druck wurde nur in den Richtungen

$$\begin{array}{l} [1, 0, 0] \\ [0, 0, 1] \\ [1, 1, 0] \end{array} \quad \text{und} \quad [0, 1, 0]$$

angelegt. Entsprechend sind nur die Verzerrungen ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} und ϵ_{xy} zu berechnen.

Da die Verzerrungen des Liganden-Oktaeders mit zwei Sätzen von Konstanten berechnet werden, werden auch in diesem Abschnitt die Rechnungen getrennt durchgeführt, wobei jeweils die entsprechenden Auslenkungen eingesetzt werden.

Die Tabellen {13.1} sind berechnet für die Auslenkungen $\epsilon_{\mu\nu} = 1$. Im Falle eines unverzerrten Oktaeders und ungeänderten Kraftkonstanten erhält man Tabelle {13.1 c}.

Tabelle {13.1 a}

	ΔD_{xx}	ΔD_{yy}	ΔD_{zz}	ΔD_{xy}
ϵ_{xx}	0,632 f' +0,0085 f/R	0,227 f' -0,0081 f/R	-0,240 f' -0,0002 f/R	0,0046 f' -0,0746 f/R
ϵ_{yy}	-0,227 f' -0,0081 f/R	0,632 f' +0,0085 f/R	-0,240 f' -0,0002 f/R	0,0046 f' -0,0746 f/R
ϵ_{zz}	-0,431 f' -0,0002 f/R	-0,431 f' -0,0002 f/R	1,412 f'	0,0136 f' -0,0774 f/R
ϵ_{xy}	-0,2905 f'	0,2905 f'	-0,188 f'	0,0184 f' +0,754 f/R

Berechnet mit den Born-Mayer-Werten nach Tosi (33)

Tabelle {13.1 b}

	ΔD_{xx}	ΔD_{yy}	ΔD_{zz}	ΔD_{xy}
ϵ_{xx}	1,195 f' +0,009 f/R	-0,555 f' -0,0025 f/R	-0,518 f' -0,004 f/R	0,0133 f' -0,0332 f/R
ϵ_{yy}	-0,555 f' -0,0025 f/R	1,195 f' +0,009 f/R	-0,518 f' -0,004 f/R	0,0133 f' -0,0332 f/R
ϵ_{zz}	-0,686 f' -0,0014 f/R	-0,686 f' -0,0014 f/R	1,478 f' -0,0012 f/R	-0,0282 f' -0,0368 f/R
ϵ_{xy}	-0,338 f' +0,008 f/R	-0,338 f' +0,008 f/R	-0,152 f' -0,0002 f/R	0,021 f' +0,752 f/R

Berechnet mit den Born-Mayer-Werten nach Bassani und Fumi (27)

Tabelle {13.1 c}

	ΔD_{xx}	ΔD_{yy}	ΔD_{zz}	ΔD_{xy}
ϵ_{xx}	$2 f'$	0	0	0
ϵ_{yy}	0	$2 f'$	0	0
ϵ_{zz}	0	0	$2 f'$	0
ϵ_{xy}	0	0	0	$2 f/R$

Unverzerrtes Liganden-Oktaeder mit unveränderten Kraftkonstanten.

Alle Zahlen der Tabelle {13.1} sind noch mit $2,82 \text{ \AA}$ zu multiplizieren.

Tabelle {13.2}

Die Werte sind mit $10^{-6} \text{ \AA}$ zu multiplizieren.

P	ΔD_{xx}	ΔD_{yy}	ΔD_{zz}	ΔD_{xy}	
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$-4,34 f'$	$-4,34 f'$	$+8,68 f'$	$0,075 f'$	(T)
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$-0,00085 f/R$	$-0,00085 f/R$	$+0,0017 f/R$	$-0,293 f/R$	
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$-5,37 f'$	$-5,37 f'$	$+10,74 f'$	$-0,216 f'$	(B-F)
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$-0,007 f/R$	$-0,007 f/R$	$+0,014 f/R$	$-,145 f/R$	
$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$4,54 f'$	$-0,996 f'$	$-3,545 f'$	$+0,047 f'$	(T)
$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$0,065 f/R$	$-0,064 f/R$	$-0,002 f/R$	$-0,272 f/R$	
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$+9,20 f'$	$-4,42 f'$	$-4,78 f'$	$+0,1055 f'$	(B-F)
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$+0,057 f/R$	$-0,032 f/R$	$-0,025 f/R$	$-0,118 f/R$	
$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$1,38 f'$	$1,38 f'$	$-2,76 f'$	$0,104 f'$	(T)
$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$+0,001 f/R$	$+0,001 f/R$	$-0,002 f/R$	$+3,72 f/R$	
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$2,05 f'$	$2,05 f'$	$-4,10 f'$	$0,22 f'$	(B-F)
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$+0,03 f/R$	$+0,03 f/R$	$-0,06 f/R$	$+4,00 f/R$	
$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$1,77 f'$	$1,77 f'$	$-3,54 f'$	$-0,0964 f'$	(T)
$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	0	0	0	$-4,39 f/R$	
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$2,73 f'$	$2,73 f'$	$-5,46 f'$	$-0,085 f'$	(B-F)
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	$-0,003 f/R$	$-0,003 f/R$	$+0,006 f/R$	$-4,22 f/R$	

Der Druckeffekt ist für folgende Komponenten P_k des Druckes berechnet:

1) Druck in Richtung der z-Achse, senkrecht zur Lücke:

$$P = \{0, 0, 1, 0, 0, 0\}$$

2) Druck in Richtung der x- oder y-Achse des Kristalles (d. h.:

$$[1, 0, 0] \text{ oder } [0, 1, 0]$$

$$P = \{1, 0, 0, 0, 0, 0\}$$

$$P = \{0, 1, 0, 0, 0, 0\}$$

3) Druck in den $[1, 1, 0]$ -Richtungen senkrecht zur z-Achse.

$$P = 1/2 \{1, 1, 0, 0, 0, 1\}$$

$$P = 1/2 \{1, 1, 0, 0, 0, -1\}$$

In Tabelle {13, 2} sind die druckinduzierten Komponenten des D-Tensors im Kristallachsensystem angegeben, die von den Liganden verursacht werden. Die Diagonal-Elemente sind spurfrei eingesetzt.

14. Vergleich der Ergebnisse der Druckmessungen mit berechneten Werten

Nach den in Abschn. 12 und 13 beschriebenen Näherungsverfahren werden für Zentrum I Kopplungskonstanten zwischen dem D-Tensor und dem Spannungstensor berechnet. Jede Berechnung wird sowohl mit "Tosi"- als auch mit "Bassani-Fumi" - Born-Mayer-Konstanten durchgeführt.

Für jede Kopplungskonstante werden vier Werte berechnet, und zwar unter der Annahme, daß jeweils ein Mechanismus für die D-Aufspaltung maßgebend sei. Die Funktionen $f(R)$ werden so gewählt, daß praktisch alle vorkommenden Abstands-Abhängigkeiten näherungsweise erfaßt werden. Die vier Mechanismen sind:

- I. Abhängigkeit vom Kristallfeld mit $f^L(R^L) = K \cdot (1/R)^3 \cdot \frac{q_L}{|e|}$
- II. Abhängigkeit vom Kristallfeld mit $f^L(R^L) = K \cdot (1/R)^5 \cdot \frac{q_L}{|e|}$
- III. Abhängigkeit von kov. Bindung und Überlapp $f(R) = K \cdot (1/R)^7$
- IV. Abhängigkeit von kov. Bindung und Überlapp $f(R) = K \cdot (1/R)^9$

Die "Vorfaktoren" K werden aus der Tabelle {11.1} entnommen, und zwar von den E-Werten (Begründung siehe dort).

Exponentialansätze werden im Gegensatz zu Tabelle {11.1} hier nicht aufgeführt. Bei mittleren Ligandenabständen von 2,5 2,6 Å entsprechen die dort angegebenen Ansätze den Potenzfunktionen

$$f(R) \propto 1/R^7 \dots\dots 1/R^9$$

Die Funktionen $f(R)$ unterscheiden sich zwischen den Kristallfeldansätzen und den "molecular orbital"-Ansätzen nicht nur in den Abhängigkeiten von R, sondern vor allem sehr stark in den Vorfaktoren K. Der Grund dafür ist, daß bei der Bestimmung von K in den Kristallfeldansätzen die elektronische Polarisation mitberücksichtigt werden muß, in den anderen Ansätzen dagegen nicht.

Als mittlere Abstände für R werden die Mittelwerte

$$[14.1] \quad \bar{R} = \frac{1}{4} \cdot \{ R_{(1,0,0)} + R_{(0,1,0)} + R_{(0,0,1)} + R_{(0,0,0)} \}$$

gewählt. Das sind 2,50 Å für "Tosi"-Rechnungen

2,59 Å für "Bassani-Fumi"-Rechnungen.

(Diese Werte für $\bar{R}$ ergeben für die lineare Näherung $f(R) = f(\bar{R}) + (R - \bar{R}) \cdot f'(\bar{R})$ bessere Werte als der "gleichmäßige" Mittelwert aus allen Koordinaten.

Die Ergebnisse der Messungen und der Berechnungen werden in den Einheiten 10^{-6} Gauss/at für $\frac{1}{4}$ der Verschiebungen der Übergänge ($M_s = \pm \frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2}$) angegeben.

Tabelle {14.1}

P || z (0, 0, 1)

H_O || z (0, 0, 1)

	Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.
$\frac{1}{R^3}$	-3960	0	-45,14	-4000,5	2,3 (T)
	-5432	0	-57,6	-5489	3,1 (B-F)
$\frac{1}{R^5}$	-4185	57,3	-18,8	-4147	2,4 (T)
	-4909	67	-22,0	-4864	2,8 (B-F)
$\frac{1}{R^7}$	-16970				9,7 (T)
	-13040				7,2 (B-F)
$\frac{1}{R^9}$	-17264				9,8 (T)
	-12681				7,3 (B-F)

Experiment

-1747

(Ergebnisse in Einheiten 10^{-6} Gauss/at)

(T) : Berechnet mit Born-Mayer-Konst. nach Tosi (33), 1964

(B-F): Berechnet mit Born-Mayer-Konstanten nach Reitz und
Gammel (29) und Bassani und Fumi (28), 1951 bzw. 1954

Tabelle {14. 2}

P		z	(0, 0, 1)
H _O		x	(1, -1, 0)

	Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.
$\frac{1}{R^3}$	2059	0	-45,14	2014	1,9 (T)
	2632	0	-57,6	2574	2,5 (B-F)
$\frac{1}{R^5}$	2157	-258	-18,8	1880	1,8 (T)
	2368	-285	-22,0	2062	2,0 (B-F)
$\frac{1}{R^7}$	8231				7,9 (T)
	6288				6,1 (B-F)
$\frac{1}{R^9}$	8417				8,0 (T)
	6101				5,9 (B-F)
Experiment				1040	

Tabelle {14. 3}

P		x	(1, -1, 0)
H _O		x	(1, -1, 0)

	Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.
$\frac{1}{R^3}$	-183,5	0	-97,5	-281	(T)
	-713,1	-0	-124	-837	(B-F)
$\frac{1}{R^5}$	-477	-33,6	-40,5	-551,1	(T)
	-901,5	-39,3	-47,4	-988,2	(B-F)
$\frac{1}{R^7}$	-2425				(T)
	-2685				(B-F)
$\frac{1}{R^9}$	-2741				(T)
	-2773				(B-F)
Experiment				0	

Tabelle {14.4}

$P \parallel x \quad (1, -1, 0)$

$H_O \parallel z \quad (0, 0, 1)$

Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.	$\frac{p_y}{p_x}$	
1615	0	-97,5	1517,5	1,08		(T)
2764,5	0	-124	2640	1,87		(B-F)
17,07,3	-28,7	-40,5	1638,1	1,16		(T)
2496,7	-33,5	-47,5	2416	1,71		(B-F)
923				4,9		(T)
623				4,7		(B-F)
7040				5,3		(T)
6446				4,6		(B-F)

Experiment

1411

Tabelle {14.5}

$P \parallel y \quad (1, 1, 0)$

$I_O \parallel z \quad (0, 0, 1)$

Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.	$\frac{p_y}{p_x}$	
1259	0	265,4	1524	1,08	1,005	(T)
2065	0	339	2404	1,45	0,911	(B-F)
1331	-28,7	110,3	1412,3	1,0	0,862	(T)
1869	-33,5	129	1965	1,39	0,813	(B-F)
5393				3,8	0,76	(T)
4960				3,5	0,75	(B-F)
5490				3,9	0,78	(T)
4841				3,4	0,75	(B-F)

Experiment

1411

Tabelle {14.6}

$$P \parallel y \quad (1, 1, 0)$$

$$H_O \parallel x \quad (1, -1, 0)$$

	Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.	
$\frac{1}{R^3}$	-1147,6	0	-265,4	-1413,0	1,23	(T)
	-1596	0	-339	-1935	1,67	(B-F)
$\frac{1}{R^5}$	-974,1	110,1	-110,3	-974,3	0,84	(T)
	-1200	129	-129,4	-1200	1,04	(B-F)
$\frac{1}{R^7}$	-3531				3,0	(T)
	-2910				2,5	(B-F)
$\frac{1}{R^9}$	-3360				2,9	(T)
	-2685				2,3	(B-F)
Experiment				-1160		

Tabelle {14.7}

$$P \parallel (x + y) = (1, 0, 0)$$

$$H_O \parallel z = (0, 0, 1)$$

	Liganden	Restkristall	Lücke	Summe	Th./Exp.	
$\frac{1}{R^3}$	1617	0	168	1784	1,46	(T)
	2415	0	214	2629	2,15	(B-F)
$\frac{1}{R^5}$	1710	-28,65	69,8	1751	1,43	(T)
	2183	-33,5	82	2231	1,83	(B-F)
$\frac{1}{R^7}$	6922				5,7	(T)
	5810				4,8	(B-F)
$\frac{1}{R^9}$	7050				5,8	(T)
	5641				4,6	(B-F)
Experiment				1222		

15. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit den Untersuchungen von E. Feher und D. F. Wait

15.1. Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der experimentellen und der theoretischen Werte in den Tabellen von Abschnitt 14 zeigt, daß die Annahme von Kristallfeldmechanismen durchweg zu viel besseren Übereinstimmungen führt als die Annahme von Mechanismen, bei denen kovalente Bindung und Überlapp die Grundzustands-Aufspaltungen bestimmen.

Dieses Ergebnis kommt durch die aus Tabelle {11.1} entnommenen "Vorfaktoren" K zustande, die bei den Kristallfeldmechanismen wegen der elektronischen Polarisierung des Gitters durch die Lücke wesentlich kleiner sind als bei den anderen Mechanismen (s. Abschn. 14).

Die verschiedene Wahl der Born-Mayer-Konstanten wirkt sich dabei nicht stark aus; anders als bei der Diskussion der Mechanismen in Abschnitt 11.2, wo keine eindeutige Schlußfolgerung möglich war.

Wenn die in den Abschnitten 12 und 13 beschriebenen Näherungen zur Berechnung des Druckeffektes zulässig sind, müssen demnach bei Mn^{++} in NaCl die elektrostatischen Kristallfeld-Wechselwirkungen für die Grundzustandsaufspaltung maßgebend sein. Nach den Berechnungen von Dreybrodt und Silber (19) bringt von den Kristallfeld-Mechanismen der von Wybourne angegebene "relativistische" Mechanismus den weitaus größten Beitrag.

Durch den Druckeffekt kann zwar nicht direkt der Anteil der einzelnen Mechanismen an der Aufspaltung untersucht werden; es läßt sich aber zeigen, daß die Meßergebnisse die Annahme eines relativ schwach von den Ionenabständen abhängigen Mechanismus nahelegen. Man kann nun die vorgeschlagenen Mechanismen aufteilen in solche, bei denen die Grundzustandsaufspaltung näherungsweise linear von den $Y^{2,K}$ -Komponenten des Kristallfeldes abhängt ("relativistischer" Mechanismus und Pryce-Mechanismus)

und in solche, bei denen die Aufspaltung höheren geraden Termen der Kristallfeldentwicklung proportional ist (Blume-Orbach-Mechanismus).

Die erste Kategorie führt zu dem Ansatz für die "charakteristische Funktion" von der Form $|f(R)| \propto 1/R^3$, die zweite führt zu einer stärkeren R-Abhängigkeit (z. B. $1/R^5$ beim Blume-Orbach-Mechanismus). Im Durchschnitt weichen die nach beiden Ansätzen berechneten Druckeffekte etwa gleich stark von den experimentellen Werten ab. Genauere Schlußfolgerungen lassen sich noch aus den Tabellen {15.3} und dem Vergleich der Tabellen {15.4} und {15.5} ziehen:

- I. Die Ergebnisse in den Tabellen {15.4} und {15.5} werden bei derselben Kristallorientierung gemessen. In beiden Fällen liegt das Magnetfeld in z-Richtung; der Druck liegt senkrecht dazu in einer $[1, 1, 0]$ -Richtung des Kristalls. Dadurch wird die Hälfte der beobachteten Zentren in Richtung der Lücke, die andere Hälfte senkrecht dazu gedrückt. Eine unterschiedliche Linienverschiebung müßte an einer Verbreiterung des ESR-Signals zu erkennen sein. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wird keine Linienverbreiterung beobachtet, d. h. die Signale beider Hälften sind gleich stark verschoben.

Die Berechnungen ergeben ebenfalls eine ungefähr gleich starke Verschiebung für beide Fälle. Bei dem langreichweitigsten Mechanismus $|f(R)| \propto 1/R^3$ stimmen die beiden berechneten Verschiebungen jedoch am besten überein. (Das Verhältnis ist in Tabelle {15.5} in der Spalte $\frac{p_y}{p_x}$ angegeben). Dies gilt für beide Sätze von Born-Mayer-Konstanten. Wie aus den Tabellen hervorgeht, kommt diese Übereinstimmung wesentlich durch das elektrostatische Feld der Lücke zustande.

- II. In Tabelle {15.3} sind die Ergebnisse angegeben, die man für den Fall erhält, daß das Magnetfeld und der Druck parallel zur x-Achse des Zentrums liegen. Die Messung ergab für diese Anordnung innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verschiebung.

Das stimmt mit dem Ergebnis der Berechnung aus $1/R^3$ sehr gut überein, wenn man die "Tosi"-Werte für die Born-Mayer-Konstanten wählt. Die Berechnung mit den "Bassani-Fumi"-Werten ergibt jedoch eine relativ große Verschiebung, fast gleich groß mit der für $1/R^5$.

Aus den Ergebnissen von I. und II. könnte man den Schluß ziehen, daß tatsächlich die Mechanismen, die der Abhängigkeit $\frac{1}{R^3}$ entsprechen, den Hauptanteil ausmachen. Diese Schlußfolgerung geht aber vermutlich schon sehr weit, wenn man alle Näherungen berücksichtigt, die bei der Berechnung des Druckeffektes in Kauf genommen werden müssen. Außerdem sind auch die anderen Mechanismen - einschließlich des Beitrages von kovalenter Bindung - teilweise beteiligt. Die Ergebnisse hier zeigen aber, daß die Kristallfeldbeiträge tatsächlich überwiegend die Aufspaltung verursachen müssen, und sie widersprechen zumindestens nicht der Annahme, daß der "relativistische" Mechanismus den größten Beitrag bringt, wenn sie sie auch wegen der Näherungsverfahren in den Berechnungen nur relativ unsicher stützen.

Die Berechtigung, aus Gitterverzerrungs-Berechnungen mit einem Born-Mayer-Ansatz überhaupt so weitgehende Schlüsse zu ziehen, ergibt sich aus dem konsistenten Vorgehen in den verschiedenen Teilen der Arbeit: Die Kopplungskonstanten K werden allein aus Gitterverzerrungs-Berechnungen und den Meßwerten von Watkins ermittelt; der Druckeffekt wird dann wieder über den gleichen Ansatz mit den gleichen Born-Mayer-Werten berechnet.

Es bleibt noch zu diskutieren, wie kritisch die Ergebnisse von der Wahl der Born-Mayer-Konstanten für das Mn^{++} -Ion abhängen. Die Vorfaktoren K wurden aus den E-Werten bestimmt; da hier die radialen Auslenkungen gegenüber dem Mn^{++} -Ion nur in zweiter Ordnung in das Ergebnis eingehen, ist der Vorfaktor K gegen eine Änderung der Mn^{++} -Abstoßungsparameter unempfindlich. Da die druckinduzierten radialen Ligandenverschiebungen nicht nur von den Kraftkonstanten des Mn^{++} -Ions, sondern auch von denen der anderen umgebenden Ionen abhängen, ist auch das Ergebnis der Druck-Berechnungen nicht sehr empfindlich auf eine Variation der Mn^{++} -Parameter.

Als weiteres ist die Frage der Abstandsabhängigkeit von kovalenter Bindung und Überlapp zu diskutieren. Für das Quadrat der Überlappintegrale darf nach (43) sicher die Form der Born-Mayer-Energie angesetzt werden; für den Kovalenzparameter wird das nur vermutet. Das Verhältnis D/E , das in Tabelle {11.1} bereits einen ersten Hinweis auf die größere Bedeutung der Kristallfeld-Mechanismen gab, könnte bei einer geänderten Abstands-Abhängigkeit auch für die Beiträge der kovalenten Bindung besser stimmen. Dies gilt aber nicht für die Berechnung des Druckeffektes, denn dabei kommt es vor allem auf die Vorfaktoren K an, die bei den Kristallfeld-Mechanismen wesentlich durch die elektronische Polarisierung bestimmt werden.

15.2 Messungen an Zentrum II

Das Zentrum II zeigt bei Druck $P \parallel H_O \parallel z$ einen größeren Druckeffekt als Zentrum I, aber in derselben Richtung. Dieser Unterschied spricht ebenfalls für einen Kristallfeld-Mechanismus als dominierenden Anteil an der Aufspaltung: Die Verschiebung der Lücke unterstützt die D -Wert-Änderung, während sie im Zentrum I bei $P \parallel H_O \parallel z$ den Druckeffekt verringert (s. Abb. 3, 4).

Die Kraft auf das Cl^- -Ion zwischen Mn^{++} und Lücke wird hauptsächlich von der Kraftkonstanten der Lücke verursacht. Sie sollte daher geringer sein als die Kraft auf die Cl^- -Ionen in z -Richtung bei Zentrum I. Man würde deshalb bei kovalenter Bindung oder Überlapp einen geringeren Druckeffekt erwarten, als bei Zentrum I.

15.3 Vergleich mit den Untersuchungen von E. Feher und D. F. Wait.

Der Druckeffekt von Mn^{++} und Fe^{+++} in MgO ist von E. Feher gemessen worden (16). Das Mn^{++} -Ion sitzt auf einem Gitterplatz mit oktaedrischer O^{--} -Liganden-Konfiguration. Daher ist die Berechnung des relativistischen Mechanismus über die Gittersummen (s. Abschnitt 12) in guter Näherung möglich. Die lokalen Kraftkonstanten des Mangan-Sauerstoff-Komplexes sind allerdings nicht bekannt. Es ist aber zu erwarten, daß sie denen des Magnesium-Sauerstoff-Komplexes

ähnlich sind, denn nach Haussühl (47) sind z. B. die elastischen Konstanten von MnF_2 und MgF_2 nur um Faktoren der Größenordnung 1 ... 1,5 verschieden.

E. Feher's Ergebnisse waren:

$$\begin{aligned} \Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2} &= 10,6 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{dyn}} = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ G/at} \\ \Gamma_{4,4} &= -2,1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\text{dyn}} = -2,21 \cdot 10^{-3} \text{ G/at} \end{aligned}$$

Zur Berechnung des relativistischen Mechanismus wird der Faktor $\sqrt{\frac{4}{5}} \cdot 3,057 \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{a.u.})^3$ aus (19) übernommen (s. auch Abschn. 11)

Die Spin-Bahn-Kopplung wird als ungeändert angenommen ($\xi = 300 \text{ cm}^{-1}$), der Energiebestand ${}^6S - {}^4P$ wird nach dem Diagramm von Orgel (14) umgerechnet ($D_q \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ nach Gabriel, Johnson, Powell (48)). Unter Beachtung der doppelten Ligandenladung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2} &= 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ G/at} \\ \Gamma_{4,4} &= -2,03 \cdot 10^{-3} \text{ G/at} \end{aligned}$$

Obwohl die Größenordnung richtig ist, ist die Übereinstimmung des Verhältnisses $(\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2})/\Gamma_{4,4}$ unbefriedigend. Die Größe von $(\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2})$ gegenüber $\Gamma_{4,4}$ spricht für eine sehr schnell abfallende "charakteristische Funktion" $f(R)$ (siehe Abschnitt 5) und damit für ein Überwiegen von Beiträgen der kovalenten Bindung bzw. der Überlappintegrale. Wie in Abschnitt 5 erwähnt, kam Kondo (7) in seinen Berechnungen auf eine funktionale Abhängigkeit analog zu der hier definierten Funktion. Er setzte $f(R) \propto (\lambda^2 - S^2)$ und erhielt aus E. Feher's Messungen $\alpha = 7,2$; das entspricht im Ansatz $f(R) \propto e^{-r/\rho}$ einem $\rho = 0,29 \text{ \AA}$. Dieser schnelle Abfall von $f(R)$ paßte gut zu Kondo's Annahme, daß der Überlapp die Aufspaltung verursacht.

Sharma (10) erhielt bei seinen Berechnungen einen Hauptanteil aus Kristallfeld-Mechanismen und kam daher auf eine schlechte Übereinstimmung des Verhältnisses $(\Gamma_{1,1} - \Gamma_{1,2})/\Gamma_{4,4}$.

Aus den Ergebnissen von Abschnitt 11.3 erwartet man, daß der "relativistische" Anteil einen zu großen Wert für den Druckeffekt ergibt.

Hier ist aber im Gegensatz dazu der gemessene Effekt größer. Es ist daher anzunehmen, daß bei Mn^{++} in MgO die Grundzustandsaufspaltung zum überwiegenden Teil nicht durch das elektrostatische Kristallfeld, sondern - entsprechend Kondo's Annahme - durch den Überlapp mit den Liganden-Orbitalen verursacht wird.

Zur Erklärung dieses Unterschiedes gegenüber dem Ergebnis in $NaCl$ bieten sich vor allem zwei Gründe an:

- I) In MgO ist die Gitterkonstante wesentlich kleiner als in $NaCl$, und der Ionenradius von Mn^{++} ist größer als der von Mg^{++} (Pauling (42)). Bereits ohne eine explizite Berechnung der Überlappintegrale kann man daraus schließen, daß sie wegen des schnellen Abfalls mit wachsendem Ionenabstand in $NaCl$ relativ klein werden.
- II) Nach Kondo (7) wird die Aufspaltung von der Differenz zwischen den Quadraten von Kovalenz-Parameter und Überlappintegral bestimmt; wobei in MgO das Überlappintegral dominiert. Die geringere Elektronegativität des Cl^- kann zu einer Vergrößerung der Kovalenz und damit zu einer Verringerung der Differenz führen.

Eine Begründung für diese Annahme sind auch die Ergebnisse, die D. F. Wait (15) bei hydrostatischem Druck auf Mn^{++} -dotierte $CaCO_3$ -Kristalle erhielt. $CaCO_3$ hat keine kubische Symmetrie: die Ca^{++} -Umgebungen sind trigonal. Wait untersuchte die Änderungen der kubischen und der axialen Aufspaltungen. Für verschiedene Deformationsmodelle des $CaCO_3$ (konstante und variable C-O-Bindungen, uniforme und nicht-uniforme Kompressionen) berechnet er die Änderung der Kristallfelder. Für ein plausibles Deformationsmodell variiert der D-Wert mit der Kristallfeldkomponenten $(Y_{2,0})^{1,3}$, d. h. näherungsweise linear.

Da die Abstände von Mn^{++} zu den Carbonat-Ionen in der Größenordnung $5 \text{ \AA}$ liegen, die Abstände C - O gleich $1,26 \text{ \AA}$ sind, erwartet man auch nach der Diskussion von E. Feher's Ergebnissen, daß hier das Kristallfeld den wesentlichen Anteil ausmacht.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Grundzustandsaufspaltung von Mn^{++} -Ionen in NaCl-Kristallen mittels Elektronenspinresonanz untersucht, indem die - durch eine assoziierte Lücke verzerrte - Gitterumgebung der Mn^{++} -Ionen durch Anwendung von uniaxialem Druck zusätzlich deformiert wird.

Durch diese Untersuchung soll festgestellt werden, ob die nichtkubische Deformation der Grundzustands-Wellenfunktion im wesentlichen durch das elektrostatische Kristallfeld verursacht wird, oder ob nach einem Vorschlag von Kondo (7) die Grundzustandsaufspaltung in einem "molecular-orbital"-Ansatz durch den Überlapp mit den Liganden-Orbitalen erklärt werden muß.

Dazu werden die durch die assoziierte Lücke erzeugten ionischen und elektronischen Polarisationen der Gitterumgebung bis zu den Ionen $[2, 0, 0]$ nach der Methode von Mott und Littleton (28) explizit berechnet. Aus der Gitterverzerrung und den von Watkins (17) angegebenen Konstanten des Spin-Hamilton-Operators werden die Druckeffekte berechnet; dabei müssen für die Abhängigkeit der Aufspaltung von den Ionenabständen bei den verschiedenen Aufspaltungs-Mechanismen verschiedene funktionale Abhängigkeiten angesetzt werden. Wegen der elektronischen Polarisierung der Liganden führt die Annahme von Kristallfeld-Mechanismen zu Ergebnissen, die sich von denen, welche man aus Kondo's "molecular-orbital"-Ansatz erhält, stark unterscheiden.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Aufspaltungen von Mn^{++} in NaCl im wesentlichen durch die elektrostatischen Kristallfelder erklärt werden müssen. Sie bestätigen damit die Ergebnisse der Berechnungen von Dreybrodt und Silber (19) für den elektrischen Feldeffekt an diesen Zentren, bei denen ein von Wybourne (11) aus der Dirac-Gleichung hergeleiteter Aufspaltungsmechanismus bereits die richtige Größenordnung der Aufspaltung ergab.

ANHANG A1: Gruppentheoretische Ergänzungen zu Abschn. 5

Es liegt ein oktaedrischer Komplex vor. Bei einer Verzerrung des Komplexes sei der D-Tensor gegeben durch

$$[A\ 1, 1] \quad D_{ij} = \int_{ij} (x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, z^{(6)}),$$

wobei die x , y , z die Koordinaten des ausgelenkten Ions sind.

Es soll gezeigt werden, daß bei schwacher Verzerrung der Ansatz

$$[A\ 1, 2] \quad D_{ij} = \sum_{L=1}^6 x_i^{(L)} x_j^{(L)} (1/R^{(L)}) \cdot f(R^{(L)})$$

mit einer geeigneten Funktion $f(R)$ die Aufspaltung beschreibt. Der Beweis benutzt das Theorem über irreduzible Tensorkomponenten (49).

Die homogene Verzerrung eines Kristalles wird beschrieben durch einen symmetrischen Tensor ϵ_{ij} , dessen Diagonalelemente die relativen Längenänderungen und dessen Nichtdiagonalelemente die Winkeländerungen der drei Basisvektoren $(1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$; $(0, 0, 1)$ angeben.

Die Komponenten D_{ij} werden nun als lineare Funktionen der Komponenten ϵ_{ij} angesetzt. Zerlegt man D und ϵ in irreduzible Tensorkomponenten, so erhält man eine eindimensionale $\Gamma_1 (= A_{1g})$ Darstellung, eine zweidimensionale $\Gamma_3 (= E_g)$ - und eine dreidimensionale $\Gamma_5 (= T_{2g})$ -Darstellung der Symmetriegruppe des Oktaeders.

Nach einem Satz der Gruppentheorie sind nun immer nur die äquivalenten Komponenten jeder Darstellung einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist innerhalb jeder Darstellung gleich:

$$\Gamma_1 \quad (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) = \alpha \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$$

$$\Gamma_3 \quad (2D_{zz} - D_{xx} - D_{yy}) = \beta \cdot (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$$

$$(D_{xx} - D_{yy}) = \beta \cdot (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$$

$$\Gamma_5 \quad D_{yz} = \gamma \cdot \epsilon_{yz}$$

$$D_{zx} = \gamma \cdot \epsilon_{zx}$$

$$D_{xy} = \gamma \cdot \epsilon_{xy}$$

Da die Spur des D-Tensors keine beobachtbare Größe ist, kann $\alpha = \beta$ gesetzt werden. Dann ist

$$D_{xx} = \alpha \cdot \epsilon_{xx}$$

usw.

$$D_{yz} = \gamma \cdot \epsilon_{yz}$$

usw.

Kubische Verzerrungen und Änderungen des kubischen Kristallfeldes (Symmetrie Γ_1) wirken sich in linearer Näherung nur auf die Spur aus. Sie können sich daher nur als Effekte höherer Ordnung bemerkbar machen, indem sie vorhandene Aufspaltungen verändern.

Wenn die Verzerrungen als Koordinatenänderungen der Liganden ausgedrückt werden, ergibt sich ϵ_{zz} :

$$[A1, 3] \quad \epsilon_{zz}:$$

$$\Delta z (0, 0, 1) = -\Delta z (0, 0, -1) = R \cdot \epsilon_{zz}$$

$$\Delta z (1, 0, 0) = \Delta z (-1, 0, 0) = \Delta z (0, 1, 0) = \Delta z (0, -1, 0) = 0$$

$$\Delta x (1, 0, 0) = \Delta x (-1, 0, 0) = \dots = \Delta x (0, 0, -1) = 0$$

$$\Delta y (1, 0, 0) = \dots = \Delta y (0, 0, 1) = \Delta y (0, 0, -1) = 0$$

und analog für ϵ_{xx} , ϵ_{yy} ,

$$[A1, 4] \text{ für } \epsilon_{xy}:$$

$$x (1, 0, 0) = -y (-1, 0, 0) = x (0, 1, 0) = -x (0, -1, 0) = R \epsilon_{xy}$$

Alle anderen Koordinaten bleiben ungeändert. Es gilt analog für ϵ_{yz} , ϵ_{zx} .
Setzt man nun $\gamma = \int (R_o)$ und $\alpha = R_o \int (R_o)$,
so ergibt sich der Ausdruck [5, 1] bzw. [A1. 2].

Andererseits erhält man aus [A1.3]

$$[A\ 1, 5] \quad D_{zz} = 2 \cdot \left\{ \frac{-\partial}{\partial z(0,0,1)} \int_{zz} (x(1,0,0), y(1,0,0), z(1,0,0); \dots \dots, z(0,0,-1)) \right\} \cdot R \cdot \epsilon_{zz}$$

und aus [A, 1, 4]

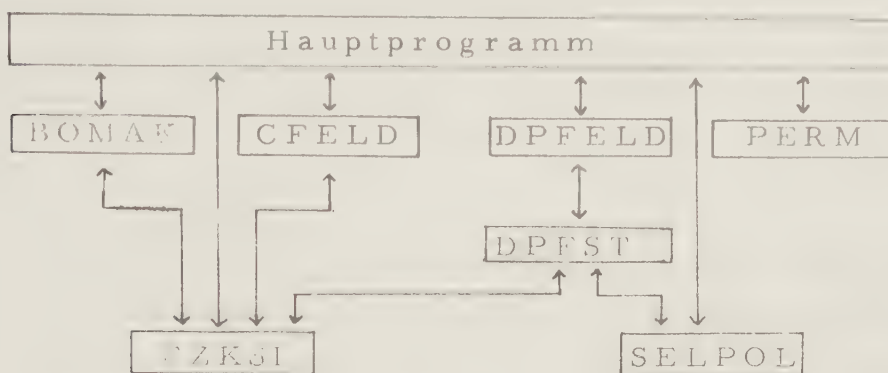
$$[A\ 1, 6] \quad D_{xy} = 4 \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x(0,1,0)} \int_{xy} (\dots\dots\dots) \right\} R \cdot \epsilon_{xy}$$

Wegen der Symmetrie des Komplexes sind damit bereits alle partiellen ersten Ableitungen der Funktionen $\int_{ij}$ festgelegt.

Anhang A2:

Maschinenprogramm zur Berechnung der Gitterverzerrungen.

Das Programm besteht aus einem Hauptprogramm und sieben Subroutinen



Im Hauptprogramm werden die zu variierenden Koordinaten der Mn^{++} -Nachbarn, sowie deren Variationsbereiche und Schrittweiten festgelegt.

Durch Aufruf der Unterprogramme BOMAK, CFELD und DPFELD werden komponentenweise die Born-Mayer-Kräfte, die Coulomb-Felder von Mn^{++} -Zentralion und Lücke und die Dipolfelder berechnet. Die "Gesamtkraft" ergibt sich als Summe der Born-Mayer-Kräfte und der elektrostatischen Kräfte; das Programm sucht die Ionenlagen auf, bei denen die Quadratsumme der Komponenten der Gesamtkraft am kleinsten ist.

Das Unterprogramm FZKSI berechnet die Verschiebungen eines Ions, die durch die Coulomb-Felder des Mn^{++} -Ions und der Lücke verursacht werden, aus der ionischen Polarisierbarkeit des Gitters (mit Lorentz-Korrektur für die Coulombfelder). Für die Ionen in dem Kubus von $[-2, -2, -2]$ bis $[+4, +4, +4]$ können Auslenkungskomponenten vorgegeben werden; in diesem Fall werden nur diese Komponenten abgerufen. Das Programm dient dazu, eine erste Näherung für die Ionenverschiebungen zu ermitteln.

Das Unterprogramm SELPOL berechnet in der gleichen Weise die elektronischen Dipole des Ions. Auch hier können bereits Werte vorgegeben werden.

Die Subroutine DPFELD legt nur den Bereich fest, über den die Dipolfelder zu summieren sind. Für die Berechnung wird jeweils eine Kugelumgebung um das Zentralion gewählt, deren Durchmesser wesentlich größer ist als der Abstand des betrachteten Ions zum Zentralion. Für jedes Ion innerhalb dieser Kugelschale wird dann die Subroutine DPFST aufgerufen.

Die Subroutine DPFST berechnet die Feldstärke (komponentenweise), die durch den elektronischen und den ionischen Dipol eines anderen Ions am Ort des betrachteten Ions entsteht. Dazu werden die Subroutinen SELPOL und FZKSI aufgerufen.

Die Subroutine CFELD berechnet nur die elektrische Feldstärke, die vom Mn^{++} und der Lücke am Ort des betrachteten Ions erzeugt wird.

Das Unterprogramm BOMAK berechnet die Born-Mayer-Kräfte, die auf das betrachtete Ion von seinen Nachbarn ausgeübt werden. Die Lage dieser Nachbarionen wird durch Aufruf von FZKSI bestimmt, so daß (wegen der bereits gespeicherten Ionenlagen) für alle Ionen, bei denen bereits eine Verschiebung durch Variation ermittelt wurde, diese Verschiebung eingesetzt wird.

Das Unterprogramm PERM dient zur Einsparung von Rechenzeit. Gemäß der Symmetrie des Zentrums überträgt eine durch Variation ermittelte Ionenauslenkung auf alle äquivalenten Ionen. Dazu berechnet es jeweils die Transformationsmatrix, die das Ion in eine äquivalente Lage überführt; die gleiche Matrix transformiert auch die Auslenkungen (und auch die elektronischen Dipole).

Bei jedem Programmdurchlauf werden bereits vorher berechnete Auslenkungen benutzt, so daß sich ein iteratives Verfahren zur Berechnung der Ionenauslenkungen ergibt. Es zeigt sich, daß im allgemeinen zwei oder drei Durchläufe ausreichen.

Ionen-Auslenkungen für Zentrum I, berechnet mit den Born-Mayer-Konstanten von Tosi.

Die Variationen sind für die Ionen bis zur vierten Schale, d. h. $[2, 0, 0]$, außerdem für die Ionen $[2, 1, 0]$ und $[1, 2, 0]$ durchgeführt. Die Auslenkungen der weiteren Ionen sind aus den ionischen Polarisierbarkeiten von NaCl berechnet (s. Abschn. 8 - 10).

ION	-2	-2	0	ABS. AUSL.	-0.11889	-0.11889	.000000	REL. AUSL.	-0.11899	-0.11899	.000000
ION	-2	-2	1	ABS. AUSL.	.009164	.009164	-.006044	REL. AUSL.	.009154	.009154	-.006044
ION	-2	-2	2	ABS. AUSL.	-.004610	-.004610	.006956	REL. AUSL.	-.004620	-.004620	.006956
ION	-2	-1	0	ABS. AUSL.	.027814	.011324	.000000	REL. AUSL.	.027804	.011314	.000000
ION	-2	-1	1	ABS. AUSL.	-.019081	-.007230	.011851	REL. AUSL.	-.019091	.007240	.011851
ION	-2	-1	2	ABS. AUSL.	.007572	.002059	-.011026	REL. AUSL.	.007562	.002049	-.011026
ION	-2	0	0	ABS. AUSL.	-.070000	.007000	.000000	REL. AUSL.	.006990	.000000	.000000
ION	-2	0	1	ABS. AUSL.	.023401	-.006636	-.015019	REL. AUSL.	-.006646	-.015019	.000000
ION	-2	0	2	ABS. AUSL.	-.007534	.004622	.012156	REL. AUSL.	.004612	.012156	.000000
ION	-2	1	0	ABS. AUSL.	.016409	-.021655	.000000	REL. AUSL.	-.021665	.000000	.000000
ION	-2	1	1	ABS. AUSL.	-.009979	.016473	.008817	REL. AUSL.	.016463	.008817	.000000
ION	-2	1	2	ABS. AUSL.	.002438	-.008967	-.007603	REL. AUSL.	.002428	-.008977	.000000
ION	-2	2	0	ABS. AUSL.	.001569	.013743	.000000	REL. AUSL.	.013733	.000000	.000000
ION	-2	2	1	ABS. AUSL.	-.001975	-.011298	-.002331	REL. AUSL.	-.011308	-.002331	.000000
ION	-2	2	2	ABS. AUSL.	.002217	.007026	.002405	REL. AUSL.	.007016	.002405	.000000
ION	-1	-2	0	ABS. AUSL.	.011324	.027814	.000000	REL. AUSL.	.011314	.027804	.000000
ION	-1	-2	1	ABS. AUSL.	-.007230	-.019081	.011851	REL. AUSL.	-.007240	-.019091	.011851
ION	-1	-2	2	ABS. AUSL.	.002059	.007572	-.011026	REL. AUSL.	.002049	.007562	-.011026
ION	-1	-1	0	ABS. AUSL.	.047000	.047000	.000000	REL. AUSL.	.046990	.000000	.000000
ION	-1	-1	1	ABS. AUSL.	.028660	.028660	-.037627	REL. AUSL.	.028650	-.037627	.000000
ION	-1	-1	2	ABS. AUSL.	-.004825	-.004825	.021236	REL. AUSL.	-.004835	.021298	.000000
ION	-1	0	0	ABS. AUSL.	.360000	-.056000	.000000	REL. AUSL.	-.056010	.000000	.000000
ION	-1	0	1	ABS. AUSL.	.022000	-.004000	.028000	REL. AUSL.	-.004010	.028000	.000000
ION	-1	0	2	ABS. AUSL.	.003721	-.008967	-.025376	REL. AUSL.	-.008977	-.025376	.000000
ION	-1	1	0	ABS. AUSL.	.020200	-.064000	.000000	REL. AUSL.	-.064010	.000000	.000000
ION	-1	1	1	ABS. AUSL.	.003285	-.046593	.024939	REL. AUSL.	-.046603	.024939	.000000
ION	-1	1	2	ABS. AUSL.	.004926	.016473	.011547	REL. AUSL.	.016463	.011547	.000000
ION	-1	2	0	ABS. AUSL.	-.021655	-.021655	.000000	REL. AUSL.	-.021665	.000000	.000000
ION	-1	2	1	ABS. AUSL.	.016473	.016473	.000000	REL. AUSL.	.016463	.000000	.000000
ION	-1	2	2	ABS. AUSL.	-.008967	-.008967	.000000	REL. AUSL.	-.008977	.000000	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.007000	-.070000	.000000	REL. AUSL.	.006990	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	.006636	.023401	-.015019	REL. AUSL.	.006646	-.015019	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	-.004622	.007534	.012156	REL. AUSL.	-.004612	.012156	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.021655	.016409	.000000	REL. AUSL.	.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	-.008817	-.009979	.008817	REL. AUSL.	-.008817	.009989	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.007603	.002438	-.007603	REL. AUSL.	.007603	-.002428	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.000000	.013743	.000000	REL. AUSL.	.013733	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	-.002331	-.011298	-.002331	REL. AUSL.	-.011308	-.002331	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	.002405	.007026	.002405	REL. AUSL.	.007016	.002405	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.027814	.000000	REL. AUSL.	.027804	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.011851	-.019081	.011851	REL. AUSL.	.011851	-.019091	.011851
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.011026	.007572	-.011026	REL. AUSL.	-.007562	.007562	-.011026
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.047000	.000000	REL. AUSL.	.046990	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.037627	.028660	-.037627	REL. AUSL.	.028650	-.037627	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.021236	-.004825	.021236	REL. AUSL.	-.004835	.021298	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.056000	.000000	REL. AUSL.	-.056010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.028000	-.004000	.028000	REL. AUSL.	-.004010	.028000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.025376	-.008967	-.025376	REL. AUSL.	-.008977	-.025376	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.064000	.000000	REL. AUSL.	-.064010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.024939	-.046593	.024939	REL. AUSL.	-.046603	.024939	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.011547	.016473	.011547	REL. AUSL.	.016463	.011547	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	-.000000	-.021655	.000000	REL. AUSL.	-.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.000000	.016473	.000000	REL. AUSL.	.016463	.000000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.008967	-.008967	.000000	REL. AUSL.	-.008977	.000000	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.007000	-.070000	.000000	REL. AUSL.	.006990	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	.006636	.023401	-.015019	REL. AUSL.	.006646	-.015019	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	-.004622	.007534	.012156	REL. AUSL.	-.004612	.012156	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.021655	.016409	.000000	REL. AUSL.	.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	-.008817	-.009979	.008817	REL. AUSL.	-.008817	.009989	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.007603	.002438	-.007603	REL. AUSL.	.007603	-.002428	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.000000	.013743	.000000	REL. AUSL.	.013733	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	-.002331	-.011298	-.002331	REL. AUSL.	-.011308	-.002331	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	.002405	.007026	.002405	REL. AUSL.	.007016	.002405	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.027814	.000000	REL. AUSL.	.027804	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.011851	-.019081	.011851	REL. AUSL.	.011851	-.019091	.011851
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.011026	.007572	-.011026	REL. AUSL.	-.007562	.007562	-.011026
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.047000	.000000	REL. AUSL.	.046990	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.037627	.028660	-.037627	REL. AUSL.	.028650	-.037627	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.021236	-.004825	.021236	REL. AUSL.	-.004835	.021298	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.056000	.000000	REL. AUSL.	-.056010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.028000	-.004000	.028000	REL. AUSL.	-.004010	.028000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.025376	-.008967	-.025376	REL. AUSL.	-.008977	-.025376	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.064000	.000000	REL. AUSL.	-.064010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.024939	-.046593	.024939	REL. AUSL.	-.046603	.024939	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.011547	.016473	.011547	REL. AUSL.	.016463	.011547	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	-.000000	-.021655	.000000	REL. AUSL.	-.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.000000	.016473	.000000	REL. AUSL.	.016463	.000000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.008967	-.008967	.000000	REL. AUSL.	-.008977	.000000	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.007000	-.070000	.000000	REL. AUSL.	.006990	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	.006636	.023401	-.015019	REL. AUSL.	.006646	-.015019	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	-.004622	.007534	.012156	REL. AUSL.	-.004612	.012156	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.021655	.016409	.000000	REL. AUSL.	.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	-.008817	-.009979	.008817	REL. AUSL.	-.008817	.009989	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.007603	.002438	-.007603	REL. AUSL.	.007603	-.002428	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.000000	.013743	.000000	REL. AUSL.	.013733	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	-.002331	-.011298	-.002331	REL. AUSL.	-.011308	-.002331	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	.002405	.007026	.002405	REL. AUSL.	.007016	.002405	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.027814	.000000	REL. AUSL.	.027804	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.011851	-.019081	.011851	REL. AUSL.	.011851	-.019091	.011851
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.011026	.007572	-.011026	REL. AUSL.	-.007562	.007562	-.011026
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	.047000	.000000	REL. AUSL.	.046990	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.037627	.028660	-.037627	REL. AUSL.	.028650	-.037627	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.021236	-.004825	.021236	REL. AUSL.	-.004835	.021298	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.056000	.000000	REL. AUSL.	-.056010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.028000	-.004000	.028000	REL. AUSL.	-.004010	.028000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.025376	-.008967	-.025376	REL. AUSL.	-.008977	-.025376	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	.000000	-.064000	.000000	REL. AUSL.	-.064010	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.024939	-.046593	.024939	REL. AUSL.	-.046603	.024939	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	.011547	.016473	.011547	REL. AUSL.	.016463	.011547	.000000
ION	0	-1	0	ABS. AUSL.	-.000000	-.021655	.000000	REL. AUSL.	-.021665	.000000	.000000
ION	0	-1	1	ABS. AUSL.	.000000	.016473	.000000	REL. AUSL.	.016463	.000000	.000000
ION	0	-1	2	ABS. AUSL.	-.008967	-.008967	.000000	REL. AUSL.	-.008977	.000000	.000000
ION	0	-2	0	ABS. AUSL.	.007000	-.070000	.000000	REL. AUSL.	.006990	.000000	.000000
ION	0	-2	1	ABS. AUSL.	.006636	.023401	-.015019	REL. AUSL.	.006646	-.015019	.000000
ION	0	-2	2	ABS. AUSL.	-.004622	.007534	.012156	REL. AUSL.	-.004612	.012156	.0

[illegible]

Ionen-Auslenkungen für Zentrum I, berechnet mit den Born-Mayer-Konstanten von

Bassani-Fumi. Die Berechnung ist in der gleichen Weise durchgeführt wie in der
vorigen Tabelle.

ION	-2	-2	0	ABS.AUSL.	-.012822	-.012822	-.012822	.000000	REL. AUSL.	-.102832	-.102832	.000000
ION	-2	-2	1	ABS.AUSL.	.009948	.009948	.009948	-.006029	REL. AUSL.	-.080062	-.080062	-.006029
ION	-2	-2	2	ABS.AUSL.	-.005122	-.005122	-.005122	.006940	REL. AUSL.	-.095132	-.095132	.006940
ION	-2	-1	0	ABS.AUSL.	.029693	.013242	.013242	.000000	REL. AUSL.	-.060317	-.060317	.000000
ION	-2	-1	1	ABS.AUSL.	-.020516	-.005692	-.005692	.011824	REL. AUSL.	-.110526	-.110526	.011824
ION	-2	-1	2	ABS.AUSL.	.008359	.002859	.002859	-.011000	REL. AUSL.	-.081651	-.081651	-.011000
ION	-2	0	0	ABS.AUSL.	-.120000	.007000	.007000	.000000	REL. AUSL.	-.210010	-.210010	.000000
ION	-2	0	1	ABS.AUSL.	.025291	-.004676	-.004676	-.014983	REL. AUSL.	-.064719	-.064719	-.014983
ION	-2	0	2	ABS.AUSL.	-.008477	.003650	.003650	.012127	REL. AUSL.	-.094686	-.094686	-.014983
ION	-2	1	0	ABS.AUSL.	.018315	-.019659	-.019659	.000000	REL. AUSL.	-.086360	-.086360	.012127
ION	-2	1	1	ABS.AUSL.	-.011434	.014955	.014955	.008797	REL. AUSL.	-.071895	-.071895	.000000
ION	-2	1	2	ABS.AUSL.	.003238	-.008141	-.008141	-.007586	REL. AUSL.	-.101444	-.101444	.008797
ION	-2	2	0	ABS.AUSL.	.000604	.012750	.012750	.000000	REL. AUSL.	-.086772	-.086772	-.007586
ION	-2	2	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.010466	-.010466	-.002325	REL. AUSL.	-.089406	-.089406	.000000
ION	-2	2	2	ABS.AUSL.	.001689	.006487	.006487	.002399	REL. AUSL.	-.091175	-.091175	-.002325
ION	-1	-2	0	ABS.AUSL.	.013242	.029693	.029693	.000000	REL. AUSL.	-.088321	-.088321	.002399
ION	-1	-2	1	ABS.AUSL.	-.008692	-.020516	-.020516	.011824	REL. AUSL.	-.076768	-.076768	.000000
ION	-1	-2	2	ABS.AUSL.	.002859	.003359	.003359	-.011000	REL. AUSL.	-.110526	-.110526	.011824
ION	-1	-1	0	ABS.AUSL.	.036000	.038000	.038000	.000000	REL. AUSL.	-.087151	-.087151	-.011000
ION	-1	-1	1	ABS.AUSL.	.032777	.032777	.032777	-.037538	REL. AUSL.	-.052010	-.052010	.000000
ION	-1	-1	2	ABS.AUSL.	-.006293	-.006293	-.006293	.021248	REL. AUSL.	-.057233	-.057233	-.037538
ION	-1	0	0	ABS.AUSL.	.214000	.020000	.020000	.000000	REL. AUSL.	-.096303	-.096303	.021248
ION	-1	0	1	ABS.AUSL.	-.003000	.006000	.006000	.007000	REL. AUSL.	-.110010	-.110010	.000000
ION	-1	0	2	ABS.AUSL.	.005657	-.007001	-.007001	-.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	-1	1	0	ABS.AUSL.	.012700	-.040000	-.040000	.000000	REL. AUSL.	-.097011	-.097011	-.025316
ION	-1	1	1	ABS.AUSL.	.007460	-.042300	-.042300	-.024880	REL. AUSL.	-.130010	-.130010	.000000
ION	-1	1	2	ABS.AUSL.	.003435	.014955	.014955	.011520	REL. AUSL.	-.132310	-.132310	-.024880
ION	-1	2	0	ABS.AUSL.	-.019659	-.019659	-.019659	.000000	REL. AUSL.	-.075055	-.075055	.011520
ION	-1	2	1	ABS.AUSL.	.014955	.014955	.014955	.000000	REL. AUSL.	-.109669	-.109669	.000000
ION	-1	2	2	ABS.AUSL.	-.008141	-.008141	-.008141	.000000	REL. AUSL.	-.075055	-.075055	.000000
ION	0	-2	0	ABS.AUSL.	.007000	-.120000	-.120000	.000000	REL. AUSL.	-.098151	-.098151	.000000
ION	0	-2	1	ABS.AUSL.	-.004676	.025291	.025291	-.014983	REL. AUSL.	-.210010	-.210010	.000000
ION	0	-2	2	ABS.AUSL.	.003650	-.008477	-.008477	.012127	REL. AUSL.	-.064719	-.064719	-.014983
ION	0	-1	0	ABS.AUSL.	-.020000	.214000	.214000	.000000	REL. AUSL.	-.086360	-.086360	.012127
ION	0	-1	1	ABS.AUSL.	.006000	-.003000	-.003000	.007000	REL. AUSL.	-.110010	-.110010	.000000
ION	0	-1	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	0	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	0	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	0	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	1	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	1	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	1	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	2	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	2	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	2	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	3	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	3	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	3	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	4	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	4	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	4	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	5	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	5	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	5	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	6	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	6	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	6	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	7	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	7	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	7	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	8	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	8	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	8	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	9	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	9	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	9	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	10	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	10	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	10	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	11	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	11	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	11	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	12	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	12	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	12	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	13	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	13	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	13	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	14	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	14	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	14	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	15	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	15	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	15	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	16	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	16	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	16	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	17	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	17	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	17	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	18	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	18	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	18	2	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	19	0	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.007000
ION	0	19	1	ABS.AUSL.	-.001165	-.001165	-.001165	.025316	REL. AUSL.	-.084010	-.084010	.0

Anhang A 3

Die Berechnung des Druckeffektes über die "Green'sche Tensorfunktion".

In den Abschnitten 12 und 13 wurde das Näherungsverfahren zur Berechnung der Deformation der Mn^{++} -Umgebung bei uniaxialem Druck angegeben. Dieses Verfahren berücksichtigt die geänderten Kraftkonstanten der Liganden zum Zentralion und zu den äußeren Nachbarionen, außerdem die geänderte Lage der Liganden gegenüber dem ungestörten Gitter. Die geänderten Lagen der $[1, 1, 0]$ -Ionen und der weiter entfernten Ionen wurden in der Berechnung der Kraftkonstantentensoren noch berücksichtigt; die Verschiebung dieser Ionen bei uniaxialem Druck wurde jedoch bereits der im ungestörten Gitter gleichgesetzt.

Hier soll eine andere Möglichkeit der Berechnung angegeben werden, die auf den Verfahren von Kanzaki (31) und Hardy (32) beruht. Sie benutzt die "statische Green'sche Tensorfunktion", die für NaCl von Langeheine (46) berechnet wurde.

Die Green'sche Tensorfunktion gibt die Auslenkung eines Ions an, die sich ergibt, wenn auf das gleiche oder irgend ein anderes Ion im Kristall eine Kraft ausgeübt wird. Da das Verfahren in der harmonischen Näherung arbeitet, werden Gitterverzerrungen durch Aufsummieren der verschiedenen Auslenkungen berechnet. Für die Berechnung der druckinduzierten Verschiebungen der Ionen führt es auf ein einfaches Rechenverfahren, wenn in der Umgebung des Mn^{++} -Ions nur wenige Kraftkonstanten zwischen den Ionen als geändert angesehen werden müssen; im wesentlichen bleibt ein lineares Gleichungssystem zu lösen. Der Vorteil gegenüber dem in Abschnitt 13 benutzten Verfahren liegt darin, daß auch die Verschiebungen der entfernteren Ionen berechnet werden und nicht - wie in Abschnitt 13 - näherungsweise denen im ungestörten Gitter gleichgesetzt werden müssen.

In einer vereinfachten Schreibweise kann die Greensche Tensorfunktion in der Form $G_{ij}(\vec{R})$ angegeben werden, wobei $\vec{R}$ der Vektor zwischen dem Ion ist, auf das die Kraft $\vec{K}$ ausgeübt wird, und dem Ion, dessen Auslenkung $\vec{v}$ berechnet werden soll. Die Auslenkungskomponente v_i eines

Ions am Punkt $\vec{R}_{(1)}$ bei der Kraft $\vec{K}$ auf ein Ion am Punkt $\vec{R}_{(2)}$ ist also

$$v_i = \sum_j G_{ij} (\vec{R}_{(2)} - \vec{R}_{(1)}) \cdot \vec{K}_j$$

Zur Berechnung der druckinduzierten Verschiebungen der Ionen macht man nun Gebrauch von der Möglichkeit, alle kleinen Verschiebungen ungestört überlagern zu können:

- I. Man berechnet für die Ionen in der Umgebung des Störions die neuen "Federkonstanten" bzw. Kraftkonstanten-Tensoren aus dem Born-Mayer-Ansatz. Zunächst nimmt man nun an, daß bei uniaxialem Druck die Verschiebungen aller Ionen denen im ungestörten Gitter gleich seien. Aus den geänderten Kraftkonstanten ergeben sich dann "Zusatzkräfte" auf die Ionen in der Umgebung des Stör-Ions.
- II. Aus den "Zusatzkräften" wird eine Zusatz-Verschiebung der Ionen berechnet, die der homogenen Verschiebung überlagert wird. Bei der Berechnung dieser Zusatz-Verschiebungen sind neben der Greenschen Tensorfunktion die geänderten Kraftkonstanten zwischen den Ionen zu berücksichtigen. So ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die "Zusatzverschiebungen", dessen Rang gleich der Anzahl aller Verschiebungs-Komponenten der betrachteten Ionen ist.

Das einfachere Rechenverfahren, das in Abschnitt 13 angewendet wurde, wird nur gerechtfertigt durch die Ergebnisse, die in Abschnitt 12 für die Wirkung des "Restkristalls" bei den verschiedenen Ansätzen für die Mechanismen erhalten wurden.

Literatur

- (1) C. J. Ballhausen, Introduction Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962)
- (2) W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Phys., Suppl. 2, 101, (1960)
- (3) J. M. van Vleck and W. G. Penney, Phil. Mag. 17, 961, (1939)
- (4) H. Watanabe, Progress. Theoret. Phys. (Kyoto) 18, 405, (1957)
- (5) H. Watanabe, Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice-Hall, Inc. (1966)
- (6) M. H. L. Pryce, Phys. Rev. 80, 1107, (1950)
- (7) J. Kondo, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 23, 106, (1960)
J. Kondo, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 28, 1026, (1962)
- (8) R. R. Sharma, T. P. Das, R. Orbach, Phys. Rev. 149, 257, (1966)
- (9) R. R. Sharma, T. P. Das, R. Orbach, Phys. Rev. 155, 388, (1967)
- (10) R. R. Sharma, T. P. Das, R. Orbach, Phys. Rev. 171, 378, (1968)
- (11) B. G. Wybourne, J. Chem. Phys. 43, 4506, (1965)
- (12) A. van Heuvelen, J. Chem. Phys. 46, 4903, (1967)
- (13) P. G. Sanders, and J. Beck, Proc. Roy. Soc. 289A, 97, (1965)
- (14) L. E. Orgel, J. Chem. Phys. 23, 1004, (1955)
- (15) D. F. Wait, Phys. Rev. 132, 601, (1963)
A. F. Clark, D. F. Wait, Phys. Rev. 35, 863, (1964)
- (16) E. R. Feher, Phys. Rev. 136, 145, (1964)
G. D. Watkins and E. R. Feher, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 29, (1962)
- (17) G. D. Watkins, Phys. Rev. 113, 79, (1959)
- (18) W. Dreybrodt, G. Pfister, phys. stat. sol. 34, 69, (1969)
- (19) W. Dreybrodt, D. Silber, phys. stat. sol. 34, 559, (1969)
- (20) G. Pfister, W. Dreybrodt, W. Assmus, phys. stat. sol. 36, 351, (1969)
- (21) M. Blume, R. Orbach, Phys. Rev. 127, 1587, (1962)
- (22) J. T. Lewis, I. A. Lehoczky, C. V. Briscoe, Phys. Rev. 161, 877, (1967)
- (23) Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3rd Ed., New York, (1966)
- (24) Koster, Dimmock, Wheeler, Statz, Properties of the Thirty-Two-Point Groups, MIT Press, 1963, (Cambridge, Mass.)
- (25a) R. H. Borcherts, H. Kanzaki, and H. Abe (unveröffentlichte Messungen)
- (25b) D. Silber (unveröffentlichte Messungen)

- (26.1) W. Känzig, J. Phys. Chem. Sol. 23, 479, (1962)
- (26.2) K. Bachmann, W. Känzig, H.R. Zeller, Phys. Condens. Matter, 7, 5, 360 (1968)
- (26.3) W.M. Walsh Jr., Phys. Rev. 114, 1473, (1959)
- (26.4) G. Feher, J.C. Hensel, E.A. Gere, Phys. Rev. Lett. 5, Nr. 7, 309, (1960)
- (26.5) D.K. Wilson, Phys. Rev. 134, 265, (1964)
- (26.6) D.K. Wilson and G. Feher, Phys. Rev. 124, 1068, (1964)
- (26.7) M. Date and Y. Miyako in : Paramagnetic Resonance, (Jerusalem Conf.) Hersg. W. Low, Vol. II, 665, (1963) Academic Press. N.Y., London)
- (26.8) K. Moriyaki, T. Mitsuma, J. Phys. Soc. Jap. 20, 62, (1965)
- (26.9) T. Mitsuma, K. Moriyaki, J. Phys. Soc. Jap. 20, 491, (1965)
- (26.10) R.B. Hemphill, P.L. Donoho, E.D. McDonald, Phys. Rev. 146, 1, 330, (1966)
- (26.11) Phillips, R.L. White, Phys. Rev. Lett. Vol. 16, Nr. 15, 650, (1966)
- (26.12) T.G. Philipps, R.L. White, Phys. Rev. 160, 316, (1967)
- (26.13) E.D. Tucker, Phys. Rev. 143, 264, (1966)
- (26.14) Slagsvold, Schwerdtfeger, Canad. J. Phys. 45, 127
- (26.15) K. Zdansky, Phys. Rev. 159, 2, (1967)
- (26.16) M.M. Zaitov, Soviet Phys. Sol. State Vol. 9, Nr. 2, (1967)
- (26.17) M.M. Zaitov, L. Ya. Shekun, Soviet Phys. JETP (Original: teor. Fiz. 53, 5, 1516 (1967))
- (26.18) A.R. Reinberg, T.L. Estle, Phys. Rev. 160, Nr. 2, 263, (1967)
- (26.19) Z. Sroubek, E. Simanek, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. 20, Nr. 8, 391, (1968)
- (26.20) Z. Sroubek, M. Tachiki, P.H. Zimmermann, R. Orbach, Phys. Rev. 165, 435 (1968)
- (27) F. Bassani, F.G. Fumi, Nuovo cimento 11, 274, (1954)
- (28) N.F. Mott, M.J. Littleton, Trans. Faraday Soc. 34, 485, (1938)
- (29) J.R. Reitz, J.L. Gammel, J. Chem. Phys. 19, 894, (1951)
- (30) P. Brauer, Z. Naturforschung 7a, 372, (1952)
- (31) H. Kanzaki, J. Phys. Chem. Solids 2, 24, (1957)
- (32) J.R. Hardy, J. Phys. Chem. Solids 15, 39, (1960)

- (33) M. P. Tosi, Solid State Phys. 16, 52, (Table X); (1964)
- (34) R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, P. B. Ghate, phys. stat. sol. 18, 265, (1966)
- (35) R. Quigley, Priv. Com.
- (36) Tessman, Kahn, Shockley, Phys. Rev. 92, 890, (1953)
- (37) K. S. Song, Techn. Rep. ISSP. Series A, Nr. 325, (1968)
- (38) B. Szegedi, Proc. Roy. Soc. 204A, 51, (1951)
- (39) B. G. Dick, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 112, 90, (1958)
- (40) J. E. Hanlon, A. W. Lawson, Phys. Rev. 113, 472, (1959)
- (41) L. Pauling, Z. f. Kryst. 67, 377, (1928)
 siehe auch: M. Born, M. Göppert-Mayer, Handbuch der Physik,
 2. Auflage 1933, Seite 718 ff.
- (42) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Oxford, (1952)
 Kap. X/44
- (43) D. W. Hafemeister, W. H. Flygare, J. Chem. Phys. 43, 795, (1965)
- (44) Clementi, Tables of Atomic Functions, IBM Corporation, 1965
- (45) Gombas, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen
 (1949)
- (46) J. Langeheine, Z. Naturforschung, 23a, 1510, (1968)
- (47) S. Haussühl, phys. stat. sol. 28, 127, (1968)
- (48) T. R. Gabriel, D. F. Johnson, M. T. Powell, Proc. Roy. Soc.
263A, 503, (1961)
- (49) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics,
 McGraw-Hill Company, New York (1964)

Ich danke Herrn Professor Dr. W. Martienssen für die Aufnahme in sein Institut und für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. Dreybrodt bin ich für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die gute Zusammenarbeit in der ESR-Gruppe zu besonderem Dank verpflichtet. Für viele klärende Diskussionen danke ich auch den anderen Mitgliedern der ESR-Gruppe, den Herren Dipl. Phys. H. Wegerle, Dipl. Phys. G. Pfister, Dipl. Phys. W. Assmus und cand. phys. W.O. Riede.

Herrn Professor Dr. H.A. Müser und Herrn Professor Dr. W. Gebhardt danke ich für viele Ratschläge und Diskussionen, ebenso den Herren Dr. E. Mohler, Dr. W. Staude, Dipl. Phys. W. Dultz und Dipl. Phys. K. Maier.

Herr Dr. B. Gliss hat mir freundlicherweise einige seiner Rechenprogramme zur Verfügung gestellt.

Der Fritz-ter-Meer-Stiftung der Bayerwerke Leverkusen bin ich für ein zweijähriges Stipendium zu Dank verpflichtet.

Dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt und dem Zentralen Rechenzentrum der Universität Frankfurt danke ich für die Gewährung von Rechenzeit auf den EDV-Anlagen IBM 7094 und UNIVAC 1108.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches Festkörperspektroskopie Darmstadt - Frankfurt durchgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Bauer, Behrens, Benz, Czerny, Dänzer, Franz, Fulde, Gebhardt, Martienssen, Mrowka, Müser, Queisser, Royen, Schläfer, C. Schmid, Stauder und Süßmann.

Lebenslauf

Am 17. Mai 1941 wurde ich in Lorsch (Kreis Bergstraße) als Sohn des Bankkaufmanns Hans Silber und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Jakob geboren. Im Herbst 1947 wurde ich in die Volksschule in Lorsch aufgenommen.

Nach einem Umzug nach Seligenstadt a. M. im Jahre 1951 besuchte ich dort die Volksschule bis zu meiner Aufnahme in die Einhardschule Seligenstadt (neusprachliches Gymnasium) zu Ostern 1952. Von 1957 bis 1959 wohnte ich mit meinen Eltern in Mühlheim a. M., seit 1959 in Hausen bei Offenbach. Deshalb besuchte ich von Ostern 1958 an die Rudolf-Koch-Schule (Gymnasium) in Offenbach a. M.; dort legte ich im März 1961 die Reifeprüfung ab.

Zum Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main für das Studienfach Physik. 1963 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab, im Dezember 1965 die Diplom-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit wurde im Physikalischen Institut angefertigt und stand unter der Leitung von Professor Martienssen/Professor Müser. Sie befaßte sich mit Untersuchungen an Halogen-Molekül-Zentren in Alkalihalogenid-Mischkristallen.

Seit Beginn des Jahres 1966 arbeite ich unter der Leitung von Professor Martienssen an meiner Dissertation.

Ich bin verheiratet und habe ein Kind.

